2-OXO-1-DIAZO-CYCLOALKANE

- SYNTHESE UND CARBENREAKTIONEN -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jörn Rüter

Saarbrücken

1969

2-OXO-1-DIAZO-CYCLOALKANE

- SYNTHESE UND CARBENREAKTIONEN -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jörn Rüter

Saarbrücken

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der
mündlichen Prüfung: 20. MAI 1969

Der Dekan : Professor Dr. H.D. Dietze

Berichterstatter : Privatdozent Dr. M. Regitz

Professor Dr. B. Eistert

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 1967 bis Januar 1969 unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. M. Regitz im Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. M. Regitz, danke ich für die Anregung zum Thema dieser Arbeit und für seine stets wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung.

Gleichzeitig danke ich dem Direktor des Institutes für Organische Chemie, Herrn Professor Dr. B. Eistert, für das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse.

Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für das mir gewährte Promotionsstipendium.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Problemstellung	3
2-Oxo-1-diazo-cycloalkane durch entformylierende Diazogruppenübertragung	7
2-Oxo-1-formyl-cycloalkane	9
2-Oxo-1-diazo-cycloalkane	10
2-Oxo-cycloalkan-α-carbonsäure-tosylamide	11
Mechanismus der entformylierenden Diazogruppenübertragung auf cyclische α-Formyl-ketone	13
Reaktionen der cyclischen α-Diazo-ketone	16
I. Thermolyse im aprotischen Lösungsmittel	16
II. Thermolyse in Anilin	27
III. Photolyse in Gegenwart von Wasser	31
IV. Silberoxid-katalysierte Zersetzung bei Raumtemperatur	34
Spektroskopische Untersuchungen an den Cycloalken-(2)-onen	39
V. Thermolyse in aprotischem Lösungsmittel in Gegenwart von Kupfer(II)-oxid	49
Zusammenfassung	57

Seite

IR- und NMR-Spektren 59

Experimenteller Teil 64

Ausgangsverbindungen 65

2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 65

Cycloalkanon-α-carbonsäure-tosylamide 66

Thermolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane in Mesitylen 72

Thermolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane in Anilin 81

Photolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 81

Zersetzung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane mit Silberoxid 84

Zersetzung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane mit Kupfer(II)-oxid als Katalysator 91

Verzeichnis der neu hergestellten Verbindungen 99

Lebenslauf 101

Einleitung und Problemstellung

Als Carbenreaktionen betrachtet man allgemein solche Umsetzungen, bei denen man aus der Konstitution der Anfangs- und Endprodukte auf das intermediäre Auftreten eines Carbens, d.h. einer Verbindung mit bivalentem Kohlenstoff, schließen muß. Solche Reaktionen sind z.B. Zersetzungen von Diazoverbindungen oder α-Eliminierungen bei Halogenkohlenwasserstoffen.

Ketocarbene[1] speziell, bei denen in α-Stellung zum Carbenkohlenstoff eine Carbonylgruppe steht, postuliert man bei fast allen Reaktionen der α-Diazo-ketone, die unter Stickstoffabspaltung verlaufen, als Zwischenstufe. Direkt nachweisen, etwa durch Isolierung, lassen sich auch diese Ketocarbene nicht, viele Reaktionsprodukte der α-Diazo-ketone jedoch (z.B. Insertionsprodukte oder 1.3-dipolare Cycloadditionen) lassen sich nur über ein Ketocarben als Zwischenstufe erklären - andere wiederum, besonders wenn es sich um Reaktionen in protischen Lösungsmitteln handelt, können auch ohne das Auftreten eines Ketocarbens erklärt werden. Aber auf Grund der Tatsache, daß man bei keiner Reaktion der α-Diazo-ketone einen klaren Beweis gegen die Ketocarbene gefunden hat, ist man versucht, um der Systematik willen auch solche Reaktionen über einen Ketocarben-Mechanismus zu formulieren, bei denen er nicht zwingend notwendig ist.

In neuerer Zeit haben Carbene allgemein ein immer größeres Interesse sowohl in der organischen wie auch theoretischen Chemie gefunden, kann man doch aus der Kenntnis über ihre Struktur und Reaktivität Rückschlüsse auf die zu erwartenden Reaktionsprodukte ziehen. So hat man z.B. festgestellt,

---

1) Zusammenfassende Darstellung: W. Kirmse, Carben Chemistry S. 115ff. Academic Press, New York and London 1964.

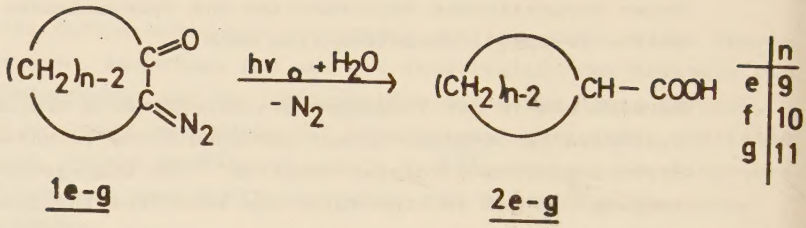
daß photolytisch erzeugte Ketocarbene oft eine ganz andere Reaktivität zeigen als die thermisch erzeugten, wofür man deren verschiedenen Möglichkeiten des Spinzustandes (Singulett - Triplett) verantwortlich macht.

Nachdem man in der Vergangenheit verschiedene brauchbare Synthesen für α-Diazo-ketone gefunden hatte (Arndt-Eistert-,[1] Stevens-Bamford-[2], Forster-Reaktion[3] und Diazogruppenübertragung[4]), gab es eine Fülle von Veröffentlichungen, die sich mit deren Carbenreaktionen beschäftigten[5,6].

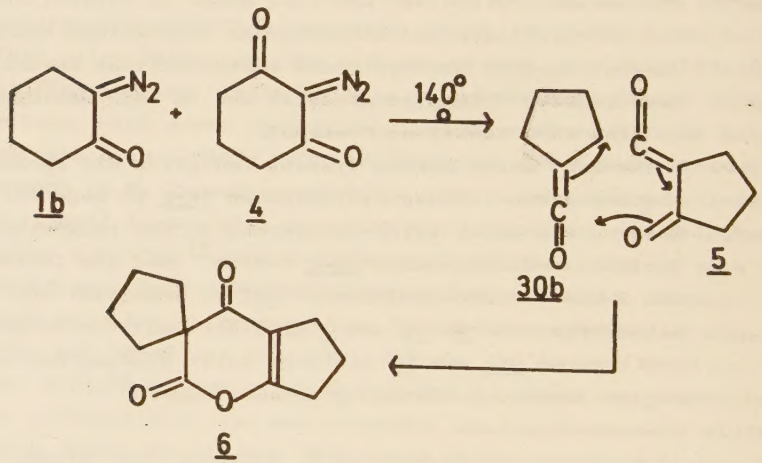
Interessanterweise hat man sich dabei im wesentlichen auf die offenkettigen und bicyclischen Diazoketone beschränkt. Unsubstituierte monocyclische α-Diazo-ketone wurden in sehr beschränktem Umfang hergestellt und in noch geringerem Maße sind ihre Reaktionen bekannt.
Untersucht wurde meines Wissens lediglich die Photolyse von den 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen 1e-g in Gegenwart von Wasser, die unter Wolff-Umlagerung zu den ringverengten Cycloalkan-carbonsäuren 2e-g führte[7] und die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (1b) in Gegenwart von Diazodihydroresorcin 4. 1b und 4 erleiden Schröter-Umlagerung zu den Ketenen 30b und 5, die sich unter Bildung des ungesättigten Sechsring-Lactons 6 zusammenlagern[8].

---

1) F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1364 (1927).
2) W.R. Bamford u. T.S. Stevens, J. chem. Soc. 1952, 4735.
3) M.O. Forster, J. chem. Soc. 107, 260 (1915).
4) M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967).
5) Übersicht: Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. X/4, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.
6) Übersicht: W. Kirmse, Carben Chemistry, S. 115ff., Academic Press New York and London 1964.
7) A.T. Blomquist u. F.W. Schlaefer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4547 (1961).
8) H. Stetter u. K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1184 (1965).



1e-g 2e-g



1b 4

Weitergehende systematische Untersuchungen an 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen wurden jedoch noch nicht unternommen. Dabei dürfte es sowohl von theoretischem als auch präparativem Interesse sein, wie sich diese cyclischen α-Diazoketone unter den in der Diazochemie bekannten Bedingungen verhalten und wie sich ihre Reaktivität in Abhängigkeit von der Ringgröße verändert.

Nachdem in der "entformylierenden Diazogruppenübertragung" ein brauchbares Syntheseprinzip für cyclische α-Diazo-ketone[1] gefunden war, stellten sich mir für die vorliegende Dissertation folgende Probleme:

Im ersten Teil der Arbeit sollte untersucht werden, in wieweit sich diese Synthese noch erweitern und verbessern läßt und ob sich für die entformylierende Diazogruppenübertragung ein Reaktionsablauf angeben läßt, der mit allen isolierbaren Reaktionsprodukten im Einklang steht.

Der zweite Teil sollte sich mit den Carbenreaktionen dieser 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane befassen. Zu diesem Zweck waren die Diazoketone Bedingungen zu unterwerfen, die in Analogie zu bekannten Reaktionen unter Stickstoffabspaltung zu Ketocarbenen und deren Folgeprodukten führen sollten.

Die Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte könnte einmal Auskunft darüber geben, welche präparativen Möglichkeiten diese Reaktionen ergeben und zum zweiten, ob und wie sich die Reaktivität der cyclischen Ketocarbene mit wachsender Ringgröße verändert.

---

1) J. Rüter, Diplomarbeit, Saarbrücken 1966.

2-Oxo-1-diazo-cycloalkane durch entformylierende Diazogruppenübertragung

Die Diazogruppenübertragung[1] stellt ein Reaktionsprinzip dar, das im Gegensatz zu den bisher bekannten Diazosynthesen in einstufiger Reaktion die Methylenverbindung 7 in die Diazoverbindung 8 überführt. Als Überträger der Diazogruppe dienen aromatische Azide, vor allen Dingen Tosylazid[2] (9), leicht darstellbar aus Tosylchlorid und Natriumazid.

7 9 8

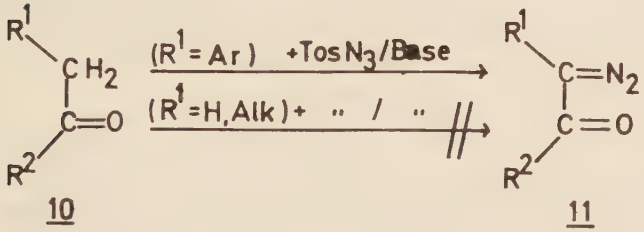
Diese Reaktion erfolgt in Gegenwart einer Base, so daß man als eigentlichen Reaktionspartner des Azids das Carbanion der Methylenverbindung 7 ansehen kann, wobei man immer der schwächsten Base, die gerade noch ein Proton aus 7 ablösen kann, den Vorzug gibt.
Die oben formulierte Reaktion läuft allgemein dann ab, wenn die Substituenten R^1 und R^2 eine genügende acidifizierende Wirkung auf die Methylengruppe haben, so bei ß-Diketonen, ß-Keto-estern, ß-Disulfonen, ß-Keto-sulfonen und ähnlichen Verbindungen.

α-Methylen-ketone der Struktur 10 reagieren nur dann mit Tosylazid zu den Diazoketonen 11, wenn die Methylengruppe

---

1) Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. 79,786 (1967).
2) Th. Curtius u. G. Krämer, J. prakt. Chem. 2 125, 323 (1930); M. Regitz, J. Hocker u. A. Liedhegener, Org. Synth. 48, im Druck; hier und im folgenden bedeutet Tosyl- (=Tos-) die Abkürzung für $p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2$-.

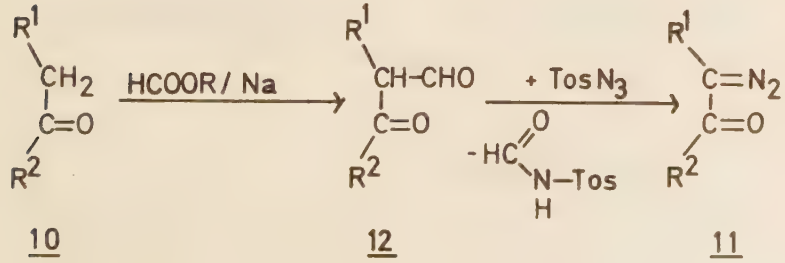
noch zusätzlich durch einen aromatischen Rest (10, R^1= Aryl) aktiviert wird.



10 11

Im Falle von R^1= H oder Alkyl versagt die Diazogruppenübertragung aus mangelnder Aktivität der Methylengruppe, so daß die ganze Reihe der α-Diazo-methyl- und -alkyl-ketone auf diese Weise nicht zugänglich ist.

Um nun doch zu den α-Diazo-ketonen 11 (mit R^1= H oder Alkyl) zu gelangen, muß man folgenden Umweg einschlagen:
Durch Einführen der Formylgruppe (Claisenkondensation mit Ameisensäureester) in die Methylengruppe von 10 wird diese derart aktiviert, daß sie mit Tosylazid schon in Gegenwart schwacher Basen reagiert. Der entscheidende Vorteil der Formylgruppe besteht nun darin, daß sie nach der Anlagerung des Azids 9 an 12 sofort abgespalten wird, wobei die α-Diazo-ketone 11 entstehen.

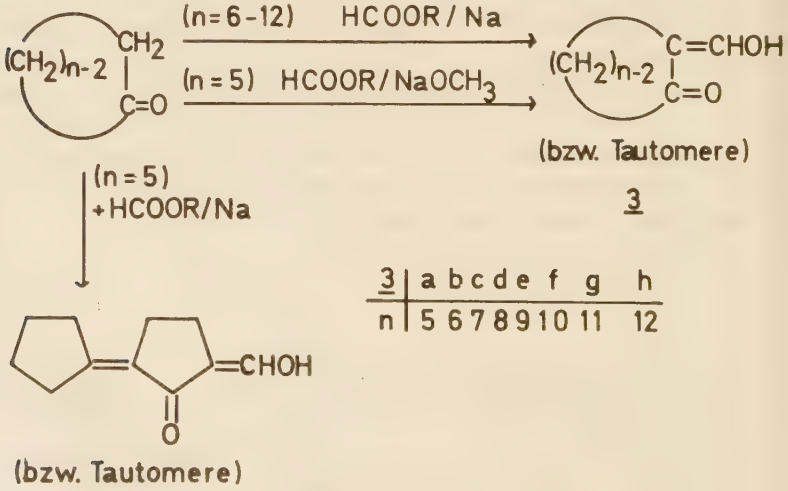


10 12 11

Dieses neue Reaktionsprinzip der "entformylierenden Diazogruppenübertragung" wurde von F. Menz[1] mit Erfolg zur Synthese offenkettiger α-Diazo-carbonylverbindungen angewendet; im folgenden wird seine Anwendung zur Darstellung von cyclischen α-Diazo-ketonen 1 besprochen:

2-Oxo-1-formyl-cycloalkane (3 und 13)

Die Formylcyclanone bzw. die tautomeren Hydroxymethylencyclanone 3b-h sind größtenteils bekannt und lassen sich durch Claisen-Kondensation von Ameisensäureäthylester mit dem entsprechenden Cyclanon unter der Einwirkung von Natrium in guter Ausbeute darstellen. Die Formylierung von Cyclopentanon liefert unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht 3a sondern das Kondensationsprodukt 13, ebenfalls ein α-Formyl- bzw. α-Hydroxymethylen-keton, das auch der Diazogruppenübertragung unterworfen wird.
Die Synthese von 3a gelingt aber bei Verwendung von Natriummethylat statt Natrium-Metall.



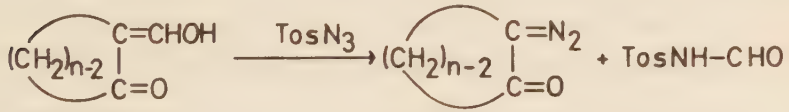
3	a	b	c	d	e	f	g	h
n	5	6	7	8	9	10	11	12

1) F. Menz, Dissertation, Universität Saarbrücken 1968.

Ein Eingehen auf die Tautomerieprobleme[1] von 3 und 13 erscheint für die vorliegende Arbeit überflüssig, da die Diazogruppenübertragung im basischen Bereich erfolgt, das heißt auf ein von allen tautomeren Formen von 3 und 13 abgeleitetes mesomeres Anion.

2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (1 und 14)

Die Umsetzung von Tosylazid mit den "Formylketonen" 3 und 13 in Methylenchlorid/Triäthylamin bei -5° oder Raumtemperatur liefert in hohen Ausbeuten die Diazoketone 1 und 14. Weitere Reaktionsprodukte sind Ameisensäure-tosylamid (15),



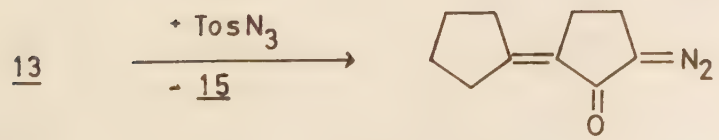
3a-h 1a-h 15

	a	b	c	d	e	f	g	h
n	5	6	7	8	9	10	11	12

(OH⁻)

TosNH2

17



14

---

1) E.W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. 85, 1696 (1963).

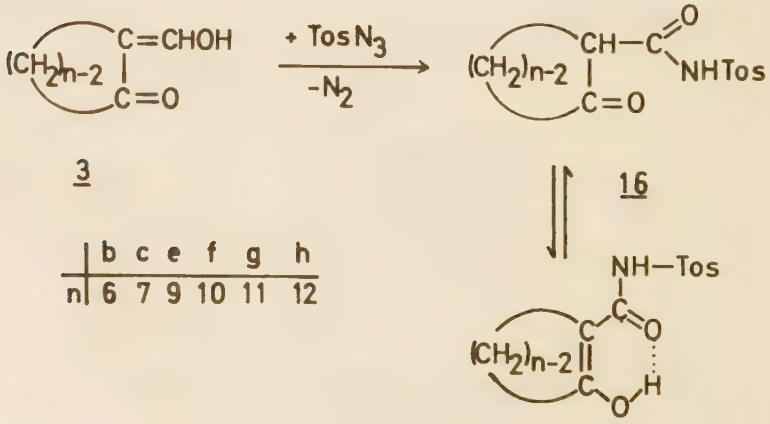
mit der Ringgröße zunehmende Mengen 2-Oxo-cycloalkan-carbonsäure-tosylamid (16) (s. unten) und geringe Mengen Tosylamid (17), alles alkalilösliche Produkte, so daß durch einfaches Ausschütteln der Reaktionslösung mit Kaliumhydroxid die Diazoketone in dünnschichtchromatographischer Reinheit erhalten werden.

Eine genaue Diskussion des Reaktionsablaufes wird auf S. 13 gegeben.

Die Struktur der Diazoketone 1 und 14 geht eindeutig aus den Elementaranalysen und IR-Spektren (Diazobande und langwellige Carbonyl-Absorption) hervor (s. Tab. 2, S. 67).

2-Oxo-cycloalkan-carbonsäure-tosylamide (16)

Neben der Diazosynthese läuft bei der Diazogruppenübertragung auf 3 eine Konkurrenzreaktion ab, die unter Stickstoffabspaltung zu den 2-Oxo-cycloalkan-carbonsäure-tosylamiden (16) führt. Ihre Bildung läßt sich ganz zwanglos aus dem auf S.13 formulierten Reaktionsmechanismus deuten.

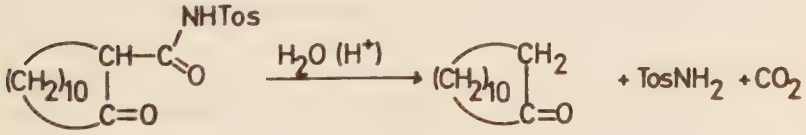


	b	c	e	f	g	h
n	6	7	9	10	11	12

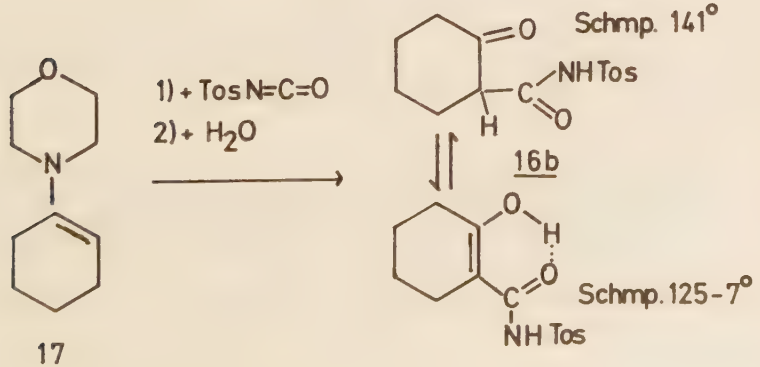
Diese Nebenreaktion verläuft bei den kleinen und mittleren Ringen nur in untergeordnetem Maße (bis 13%), tritt aber beim 12-Ring derart in Erscheinung, daß man von echter Konkurrenz reden kann (1h: 57%; 16h: 40%). Eine vernünftige Erklärung, warum diese Reaktion gerade beim 12-Ring so stark auftritt, läßt sich bisher nicht geben.

Die Struktur der Sulfonamide 16b,c,e-h geht eindeutig aus den Elementaranalysen, IR-Spektren (s. Tab. 3, S. 70) und aus der violetten Eisen(III)-chlorid-Reaktion hervor, die 16b sofort, 16c,e-h erst auf Zusatz von Pyridin mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung geben.

16h läßt sich außerdem in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur durch saure Hydrolyse zu Cyclododecanon, Tosylamid und Kohlendioxid spalten.



16h



17

16b läßt sich nach Hünig u. Mitarbb.[1] aus 1-Morpholino-cyclohexen-(1) (17) und Tosylisocyanat herstellen (s. S.12). Kristallisiert man 16b aus Benzol um (wie Hünig u. Mitarbb.), so erhält man ein Produkt vom Schmp. 125-127°, das im IR-Spektrum nur eine langwellige Carbonyl-Absorption (mit einer Verbreiterung zu kürzeren Wellenlängen) bei 1639 cm^{-1} (Carbonamid) zeigt. Aus Äthanol/Wasser schmilzt 16b jedoch bei 141° und besitzt im IR-Spektrum zwei starke Carbonyl-Absorptionen bei 1718 cm^{-1} (Cyclohexanon-Ring) und 1645 cm^{-1} (Carbonamid). (Siehe hierzu die IR-Spektren Nr.1 und Nr.2, S. 59).
Man kann daraus schließen, daß 16b hier in zwei stabilen tautomeren Formen auftritt, wobei dem tiefer schmelzenden die Enol-Form, dem höher schmelzenden Produkt die Diketon-Form zuzuordnen ist. Eine Bestätigung dieser Annahme durch die NMR-Spektren der beiden Produkte (in $CDCl_3$) konnte jedoch nicht erbracht werden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Tautomerieverhältnisse in festem Zustand und in Lösung grundlegend voneinander abweichen können.

Mechanismus der "entformylierenden Diazogruppenübertragung"auf cyclische α-Formyl-ketone.

Prinzipiell gibt es für die Anlagerung von Tosylazid an das Enolat-Anion 18 drei verschiedene Möglichkeiten: (s. S.15
(1) lineare Addition zu 19,
(2) 1.3-dipolare Cycloaddition zum Triazolin 20 und
(3) 1.3-dipolare Cycloaddition mit umgekehrter Additionsrichtung zum Triazolin 21.

Betrachtet man nun die isolierten Reaktionsprodukte: Diazoketon, Ameisensäure-tosylamid (15) und 2-Oxo-cycloalkan-carbonsäure-tosylamid (16), so stellt man fest, daß

---

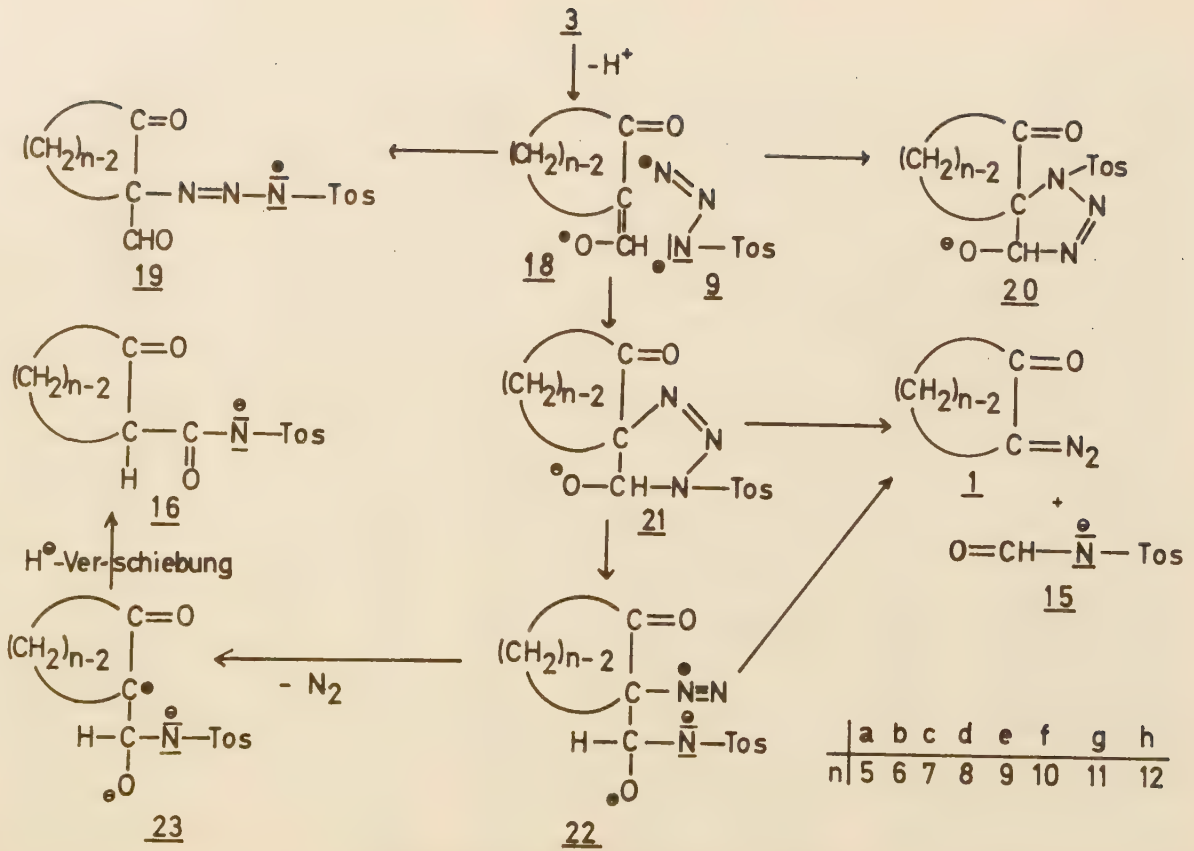
1) S. Hünig, K. Hübner u. E. Benzing, Chem. Ber. 95, 926 (1962).

sich die Bildung aller drei Produkte nur über die Additionsrichtung (3) erklären läßt. Selbst das Auftreten geringer Mengen Tosylamid ist kein Beweis für das Vorliegen eines linearen Mechanismus, da 15, wie ein spezieller Versuch zeigt, bei der alkalischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches leicht in Tosylamid und Ameisensäure gespalten wird.

Außerdem entspricht die Addition 18 → 21 genau der Additionsrichtung von Aziden an Enoläther[1] und Enamine[2]. Der Reaktionsablauf ist also folgender: (s. auch S. 15) Tosylazid lagert sich in einer 1.3-dipolaren Cycloaddition an die Enolat-Doppelbindung von 18 an unter der Bildung des hypothetischen Triazolins 21, das einmal direkt in das Diazoketon 1 und Ameisensäure-tosylamid (15) zerfallen kann; zum anderen ist eine Ringöffnung zum Diazoniumbetain 22 denkbar, das seinerseits ebenfalls in 1 und 15 übergehen kann. Das Nebenprodukt 16 läßt sich damit erklären, daß 22 unter Bildung des umlagerungsfähigen Betains 23 Stickstoff verliert und durch Hydridverschiebung, die durch die elektronenreichen Substituenten gefördert wird, in das Sulfonamid 16 bzw. dessen Anion übergeht.

---

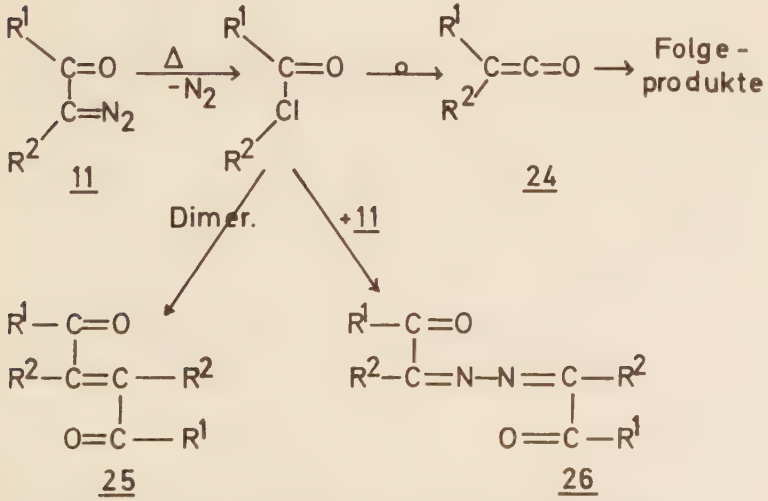
1) R. Huisgen u. G. Szeimies, Chem. Ber. 98, 1153 (1965).
2) R. Fusco u. Mitarbb., Chem. Ber. 96, 802 (1963).


3
-H⊕
19
18
9
20
16
H⊕-Ver-schiebung
21
1
15
- N2
23
22
a b c d e f g h
n 5 6 7 8 9 10 11 12

Reaktionen der cyclischen α-Diazo-ketone 1 und 14

I. Thermolyse im aprotischen Lösungsmittel

Im allgemeinen verläuft die rein thermische Zersetzung der α-Diazo-ketone der Struktur 11 in einem inerten Lösungsmittel unter Schröter-Umlagerung zu den Ketenen 24 (bzw. deren Folgeprodukte). Nur in Ausnahmefällen, wenn aus sterischen Gründen oder einer Ringspannung wegen (z.B. wenn $-CO-CN_2-$ Teil eines Fünfringsystems ist) eine solche Umlagerung nicht erfolgen kann, führt die Thermolyse zu Olefinderivaten 25 oder Azinen 26[1].



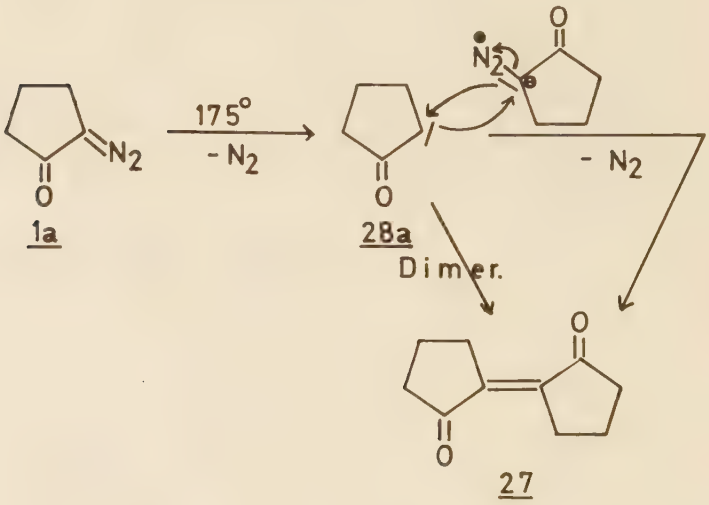
a) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (1a)

Die rein thermische Zersetzung von 1a in Mesitylen bei

---

1) Übersicht: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. X/4, S. 614ff., 632ff., u. 855ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968 .

175° führt zu einem schwarzbraunen Öl, das nach der Destillation sowohl durch Gaschromatographie als auch Säulenchromatographie aufgearbeitet werden kann. Von den mindestens 10 nachweisbaren Produkten läßt sich nur die Hauptkomponente rein isolieren und identifizieren; wie sich aus dem Molekulargewicht und den spektroskopischen Daten (s. dazu IR-Spektrum Nr. 3, S. 59) ergibt, handelt es sich um das Äthylenderivat 27, dessen Bildung man durch Dimerisierung des intermediär entstehenden Carbens 28a erklären kann. Ebenso möglich ist ein elektrophiler Angriff des Ketocarbens 28a an den Diazokohlenstoff von 1a, der unter Verdrängung des Stickstoffs ebenfalls zu 27 führen würde.

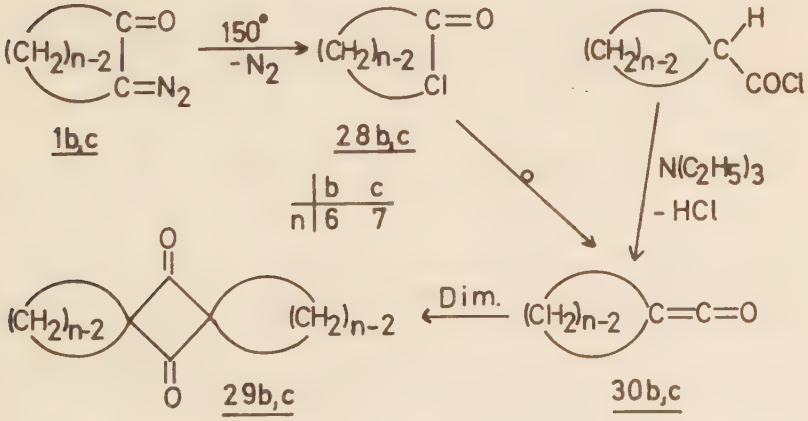


Ob 27 in der cis- oder trans-Form vorliegt, wurde nicht untersucht; man sollte aber annehmen, daß das Molekül aus sterischen Gründen die trans-Form bevorzugt.

Das Auftreten einer Reihe anderer Reaktionsprodukte läßt darauf schließen, daß die Thermolyse von 1a einen weitaus

komplizierteren Verlauf nimmt als auf S.17 dargestellt; Ursache dieses komplexen Reaktionsablaufes ist die vielfältige Stabilisierungsmöglichkeit des Ketocarbens 28a.

b) Die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (1b) und -heptan (1c) bei etwas tieferer Temperatur (150°) aber unter sonst gleichen Bedingungen verläuft dagegen viel eindeutiger; als einzige Reaktionsprodukte isoliert man die spirocyclischen Butandione-(1.3) 29b und 29c, Dimerisierungsprodukte der intermediär durch Schröter-Umlagerung der Ketocarbene 28b und 28c entstandenen Ketene 30b und 30c.
29b und 29c erhält man auch, wenn man Cyclopentan- bzw. Cyclohexan-carbonsäurechlorid mit Triäthylamin erhitzt[1,2].



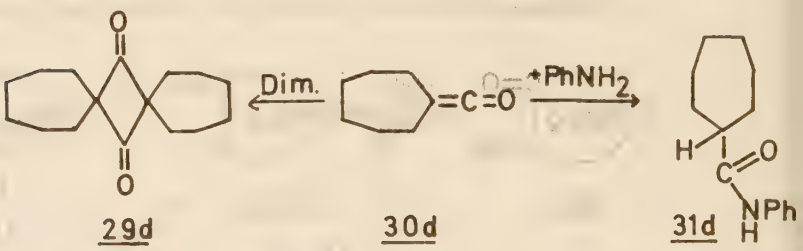
Interessant ist das Verhalten von 1b bei der Thermolyse im Gaschromatographen: Neben Spuren einer leichtflüchtigen Verbindung (eventuell Cyclohexen-(2)-on ?) läßt sich nur 29b als Reaktionsprodukt nachweisen.

---

1) J.L.E. Erickson, F.E. Collins u. B.L. Owens, J. org. Chem. 31, 480 (1966).
2) H.M. Walborsky u. E.R. Buchmann, J. Amer. chem. Soc. 75, 6339 (1953).

Für die Ausbeute und Reinheit von 29b,c ist es von Bedeutung, daß die Diazoketone 1b,c in das heiße Mesitylen getropft werden. Langsames Aufheizen von 1b,c führt zu verunreinigten Produkten in viel geringerer Ausbeute.

c) Wird 2-Oxo-1-diazo-cyclooctan (1d) unter den gleichen Bedingungen wie 1b,c thermisch zersetzt, so findet man als Hauptprodukt das zu 29b,c homologe Ketendimere 29d. Daneben findet man in dem abdestillierten Mesitylen geringe Mengen an monomerem Keten 30d, das sich in verdünnter Mesitylen-Lösung einige Zeit hält (30d läßt sich nachweisen durch das IR-Spektrum und die Additionsreaktion von Anilin zu Cycloheptan-carbonsäure-anilid (31d), s. S. 27).



29d 30d 31d

Man ist nun versucht, auf Grund des gleichzeitigen Auftretens von monomerem und dimerem Keten ein Gleichgewicht zwischen beiden anzunehmen. Ein entsprechender Versuch zeigt aber, daß 29d sich bei den Reaktionsbedingungen (150°) weder in das Monomere spalten noch mit Anilin zum Anilid 31d umsetzen läßt. Man sollte vielmehr annehmen, daß die Dimerisierung von 30d aus sterischen Gründen sehr viel langsamer (aber trotzdem irreversibel) erfolgt als die von 30b oder 30c, so daß in verdünnter Lösung das Hexamethylenketen (30d) einige Zeit nachzuweisen ist.

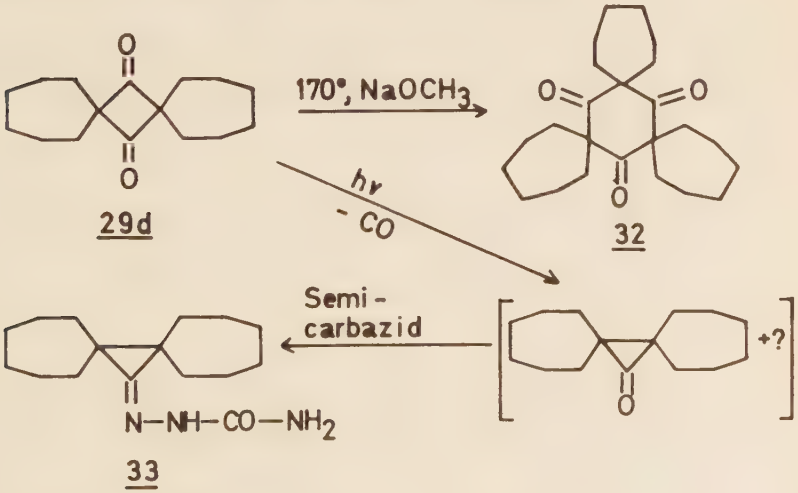
29d ist identisch mit einem Produkt, das E. Buchta und M.

Fischer[1] kürzlich durch Umsetzung von Cycloheptan-carbonsäure-chlorid mit Triäthylamin erhalten haben (s. Reaktionsschema S.18).

Ich habe 29d zwei Reaktionen unterworfen, die mit dem Ketendimeren 29c schon durchgeführt wurden:

(a) Unter der Katalyse von Natriummethylat verwandelt sich 29d bei 170° in das trimere Keten 8.16.24-Trioxo-trispiro-[6.1.6.1.6.1]-tetraeicosan (32)[2].

(b) Die Photolyse von 29c in Methylenchlorid führt zu Cyclohexyliden-cyclohexan[3]. Unter den gleichen Bedingungen verliert 29d trotz sehr langer Bestrahlungsdauer nur 1 Mol Kohlenmonoxid. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in geringer Ausbeute ein Semicarbazon ausscheiden, dem mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur 33 zukommt.



29d 32 33

---

1) E. Buchta u. M. Fischer, Chem. Ber. 99, 1511 (1966).

2) J.L.E. Erickson, F.E. Collins u. B.L.Owens, J. org. Chem. 31, 480 (1966).

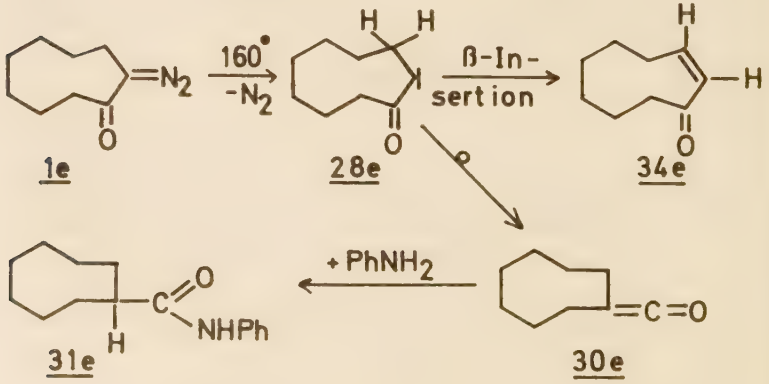
3) N.J. Turro, P.A. Leermakers u. G.F. Vesley, Organ. Syntheses 47, 34 (1967).

d) Die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclononan (1e) bei 160° in Mesitylen führt hauptsächlich zu Heptamethylenketen (30e), das sich durch präparative Gaschromatographie auch rein darstellen läßt und dessen Struktur eindeutig aus dem IR-Spektrum (s. IR-Spektrum Nr.4, S. 60) und de Reaktion mit Anilin zu Cyclooctan-carbonsäure-anilid (31e) (s. auch S. 27) hervorgeht.

30e ist ein intensiv gelbes Öl von sehr stechendem Geruch und mit stark hygroskopischen Eigenschaften, weswegen es sich nicht lange aufbewahren läßt.

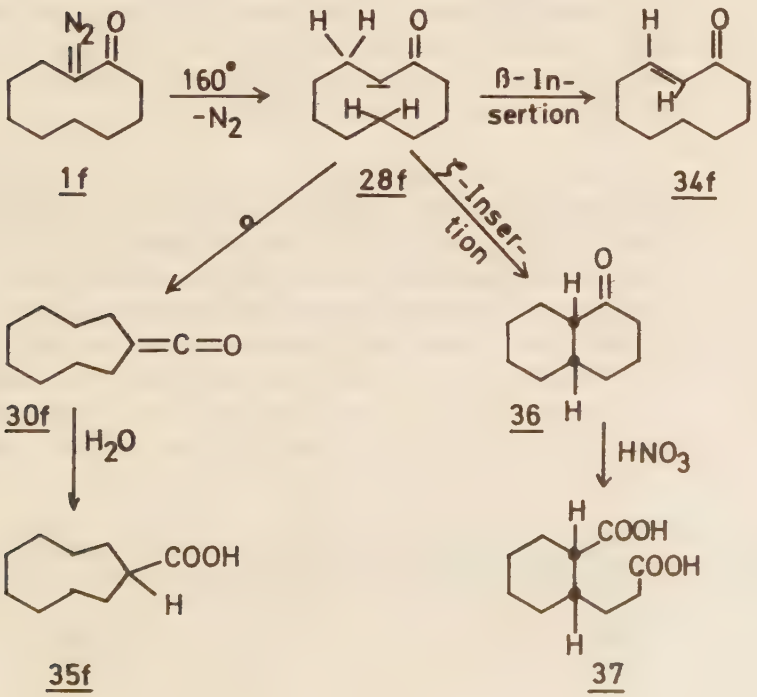
In geringer Ausbeute (ca. 15%) erhält man bei der Thermolyse von 1e Cyclononen-(2)-on (34e), ein α,β-ungesättigtes Keton, dessen Bildung sich durch Insertion des Carbenkohlenstoffs in 28e in die benachbarte C-H-Bindung erklären läßt (s. dazu S. 36). Bezüglich des Strukturbeweises von 34e, seiner Konfiguration und spektroskopischen Daten s. S. 39.

Das zu 29d homologe dimere Keten konnte bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht gefunden werden, d.h. die Dimerisierungstendenz von 30e gegenüber dem um eine CH_2-Gruppe ärmeren 30d ist um ein Vielfaches schwächer.



e) Die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclodecan (1f)(Mesitylen, 160°) führt nur noch in geringem Maße (ca. 15%) unter Schröter-Umlagerung zum monomeren Keten 30f, das relativ stabil ist und keine Dimerisierungstendenz zeigt. Leider läßt es sich wegen der ungünstigen Retentionszeit im Gaschromatographen nicht rein darstellen, seine Struktur geht aber eindeutig aus dem IR-Spektrum und der Abfangreaktion mit Wasser zu Cyclononan-carbonsäure (35f) hervor.

Überwiegend führt die Thermolyse von 1f zu Insertionsprodukten des Ketocarbens 28f: Durch ß-Insertion erhält man Cyclodecen-(2)-on (34f) und ζ-Insertion (transannulare Insertion führt zu cis-α-Dekalon (36)).



34f ist identisch mit dem durch Silberoxid-katalysierte Zersetzung von 1f erhaltenen Produkt (s. S.36), 36 liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (37), eine Reaktion, die von Hückel als Strukturbeweis von 36 angesehen wurde[1].

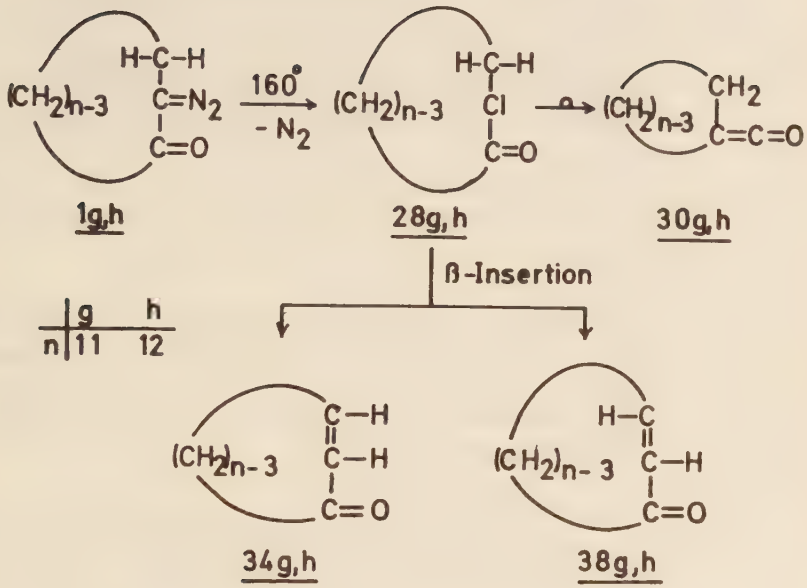
f) Prinzipiell bringt die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazocycloundecan (1g) und -dodecan (1h) gegenüber 1f nichts Neues; in geringem Maße erhält man unter Schröter-Umlagerung die Ketene 30g,h, die keine Tendenz haben zu dimerisieren. 30g kann wegen der ungünstigen Retentionszeit gaschromatographisch nicht abgetrennt werden, 30h dagegen erhält man rein. Es ist ebenso wie 30e ein gelbes viskoses Öl von sehr stechendem Geruch und wird durch Feuchtigkeit sehr schnell zersetzt. Die Struktur der beiden Ketene ist durch die charakeristische Keten-Bande im IR-Spektrum bei 2101 bzw. 2104 cm^{-1} (s. auch IR-Spektrum Nr. 5, S.60) und durch die Reaktion mit Anilin zu den Cycloalkan-carbonsäure-aniliden 31g,h gesichert.

Die Hauptprodukte der Thermolyse sind die durch ß-Insertion der Ketocarbene 28g,h entstandenen α,β-ungesättigten Ketone 34g,h und 38g,h. Interessant ist, daß vom Elfring an aufwärts neben der "normalen" cis-Konfiguration 34g,h auch die trans-Konfiguration 38g,h auftritt. Die Reindarstellung der Isomeren gelingt durch präparative Gaschromatographie, während ihre jeweilige Struktur eindeutig aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht (die α,β-ungesättigten Cycloalkanone werden in einem speziellen Kapitel eingehend behandelt (s. S. 39).

g) Die Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentylidencyclopentan (14), einem substituierten 2-Oxo-1-diazo-cyclo-

---

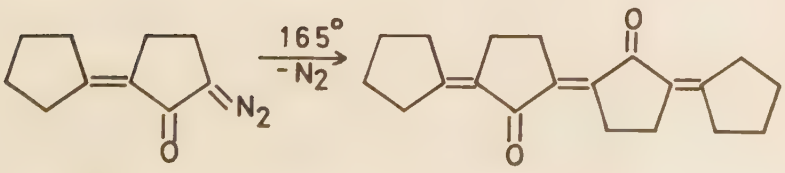
1) W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 441, 30 (1924).



1g,h 28g,h 30g,h

34g,h 38g,h

pentan, bei 165° in Mesitylen führt in Anlehnung an die für 1a gefundene Reaktion (s. S. 17) in geringer Ausbeute zu dem erwarteten Carbendimeren 39, dessen Struktur aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum und der Molekulargewichtsbestimmung hervorgeht.



14 39

h) Betrachtet man die thermische Zersetzung der cyclischen α-Diazo-ketone 1 und 14, die immer unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, im Hinblick auf ihre Ringgröße, so kommt man zu folgenden Feststellungen:
(1) Während die Thermolyse der Diazoketone mittlerer Ringgröße (n=6-9) fast ausschließlich unter Schröter-Umlagerung zu den Ketenen führt, treten bei den kleinen (n=5) und großen Ringen (n≥10) Effekte auf, die diese Umlagerung teilweise oder vollständig verhindern.

Die Schröter-Umlagerung der Diazoketone des Fünfrings 1a und 14 müßte zu einem Vierring mit starker Ringspannung führen; die intermediär entstehenden Ketocarbene weichen dieser ungünstigen Reaktion aus, indem sie die Äthylenderivate 27 und 39 bilden.

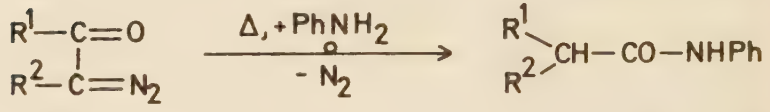
Die großen Ringe (n≥10) besitzen eine erhebliche Beweglichkeit, die durch eine Ringverengung, wie sie die Schröter-Umlagerung darstellt, eingeschränkt wird, d.h. eine Ringverengung ist wegen des damit verbundenen"Mobilitätsverlustes" (bzw. Entropieverlustes) thermodynamisch ungünstig. Die Ketocarbene der großen Ringe, 28f-h, in geringem Maße auch 28e, bevorzugen eine andere Stabilisierungsmöglichkeit: die Insertion in eine benachbarte oder transannulare C-H-Bindung unter der Ausbildung von α,β-ungesättigten bzw. bicyclischen Ketonen. Interessant ist, daß bei der Photolyse der cyclischen α-Diazo-ketone die Ausbeute an Wolff-Umlagerungsprodukt bei den großen Ringen ebenfalls stark abfällt (s. S.31).

(2) Die durch Schröter-Umlagerung entstandenen Ketene 30b-h zeigen folgendes Verhalten:
30b und 30c dimerisieren spontan zu den spirocyclischen Butandionen-(1.3) 29b und 29c ; die Dimerisierung von 30d erfolgt schon so langsam, daß sich das Monomere in

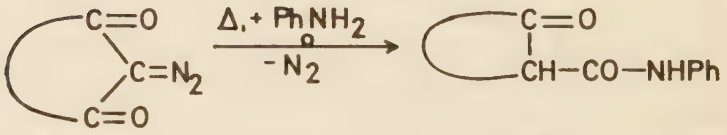
verdünnter Lösung nachweisen läßt; von den Polymethylenketenen 30e-h läßt sich kein Dimerisierungsprodukt isolieren. Die Ursache dafür dürfte sein, daß bei den großen Ringen mit n≥9 die C=C-Doppelbindung der Ketene durch die lange CH_2-Kette derart abgeschirmt ist, daß eine Dimerisierung verhindert wird.

II. Thermolyse in Anilin

Diazoketone der Struktur 11 erleiden beim Eintragen in siedendes Anilin Wolff-Umlagerung zum Carbonsäure-anilid 40[1]; cyclische α-Diazo-ß-dicarbonyl-verbindungen 41 werden unter den gleichen Bedingungen zu den ringverengten Aniliden 42 umgelagert[2].



11 40



41 42

Die Zersetzung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1b-h in Anilin bei 150-160° nimmt einen ganz ähnlichen Verlauf: Als Reaktionsprodukte erhält man in hoher Ausbeute die um einen Ring-Kohlenstoff ärmeren Cycloalkan-carbonsäure-anilide 31b-h, deren Struktur eindeutig aus den Elementaranalysen und IR-Spektren hervorgeht (s. S. 82).

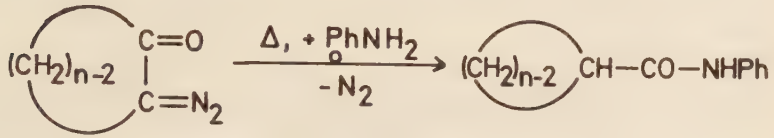
Es überrascht nicht, daß die Wolff-Umlagerung der Diazoketone des Fünfrings 1a und 14, die zu einem gespannten Vierring führen müßte, ausbleibt: bei der Thermolyse in Anilin tritt völlige Verharzung ein.

---

1) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 25 (1912).

2) Übersicht: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. X/4, S. 858, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

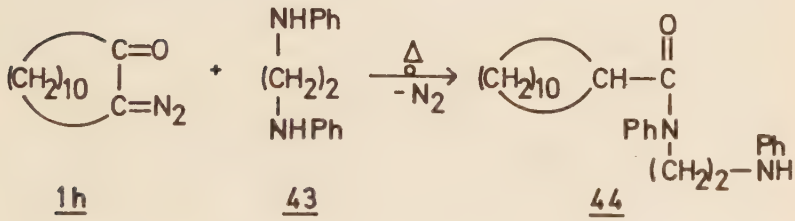
Die Thermolyse von 1h in siedendem Toluol in Gegenwart äquimolarer Mengen Dianilino-äthan (43) (Wanzlick-Reagens) führt ebenfalls unter Wolff-Umlagerung zum Anilid 44.



1b-h

	b	c	d	e	f	g	h
n	6	7	8	9	10	11	12

31b-h



1h 43 44

Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Wolff-Umlagerung der Diazoketone 11 in Gegenwart eines Nukleophils HY lassen sich allgemein drei Wege formulieren (s. auch S. 29):

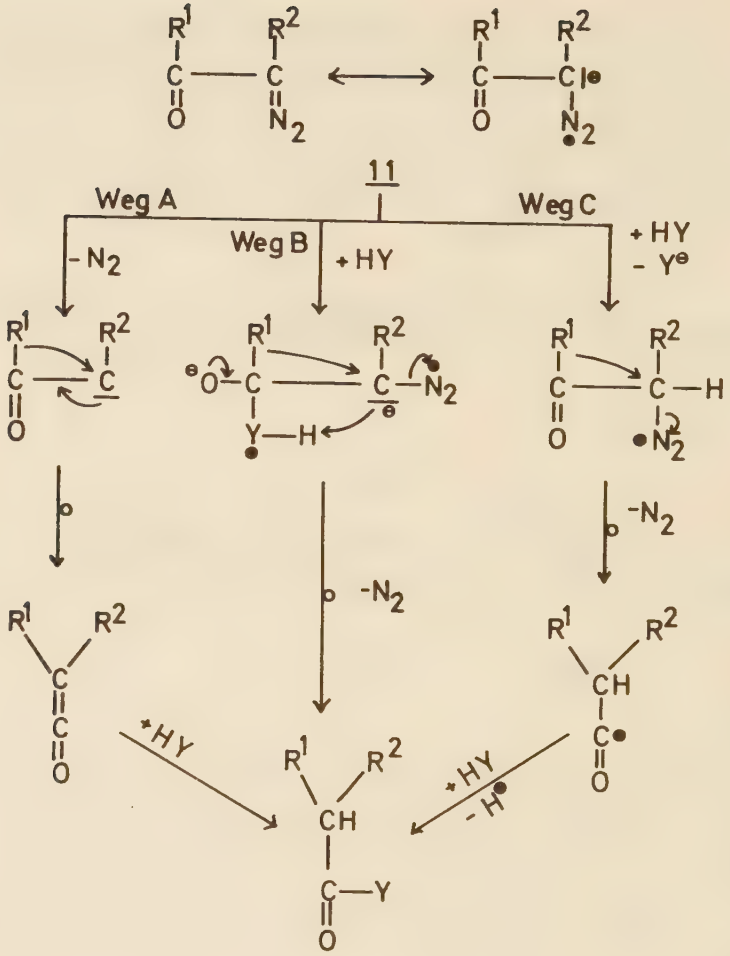
Weg A stellt einen Ketocarben-Keten-Mechanismus (Schröter-Umlagerung[1]) dar, wobei HY erst mit dem Keten reagiert.

Der Einlagerungsmechanismus[2] (Weg B) sieht eine Einlage-

---

1) G. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2346 (1909); 49, 2704 (1916).

2) B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 213 (1935).



rung des Nukleophils HY in die Carbonylgruppe von 11 vor, die die Stickstoffabspaltung mit nachfolgender Umlagerung bewirkt (durch die Aufhebung der Diazoketon-Mesomerie).

Als dritte Alternative (Weg C) kommt eine Protonierung des Diazo-Kohlenstoffs in Betracht[1]. Die Protonierung bewirkt ebenfalls durch die Aufhebung der Mesomerie eine Stickstoffabspaltung, wobei ein umlagerungsfähiges Carbonium-Ion entsteht.

Im vorliegenden Fall der Wolff-Umlagerung der cyclischen Diazoketone 1b-h in Anilin läßt sich folgendes sagen:

Die rein thermische Zersetzung von 1b-h wurde in Kapitel I besprochen; es hat sich gezeigt, daß diese bei 150-160° sehr schnell unter Bildung der Ketocarbene 28b-h und deren Folgeprodukte Stickstoff verlieren, d.h. wenigstens teilweise sollte auch in Anilin eine reine Thermolyse stattfinden (Weg A).

Gegen eine reine Thermolyse spricht die Tatsache, daß die dort festgestellte Abnahme an Schröter-Umlagerungsprodukt mit wachsender Ringgröße in Anilin nicht auftritt: man erhält die Anilide 31b-h in stets gleichbleibender Ausbeute.

Dafür könnte man die viel stärkere Polarität von Anilin gegenüber Mesitylen verantwortlich machen. Auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit, daß teilweise ein anderer Mechanismus vorliegt (Weg B oder C). Die Protonenaktivität von Anilin ist zwar schwach, könnte aber für eine Protonierung im Sinne Weg C ausreichen, ein Einlagerungsmechanismus ist ebenfalls möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die verschiedenen Möglichkeiten nur zur Diskussion gestellt werden; die nur rein qualitativ gemachten Untersuchungen lassen natürlich keine eindeutige Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Mechanismus zu.

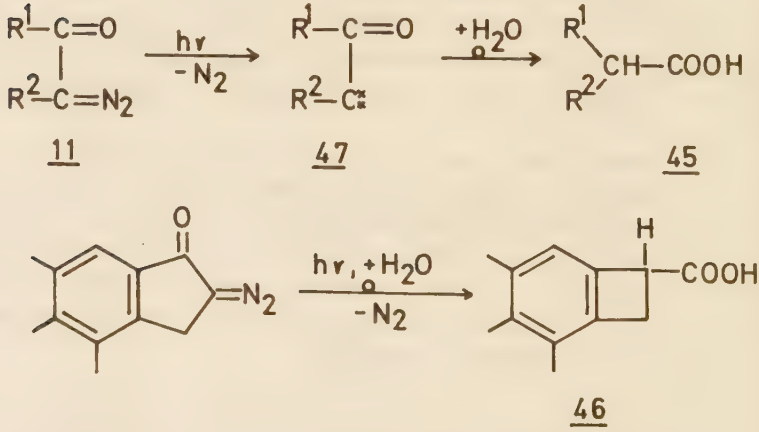
---

1) vergl. W. Bartz, Dissertation, Saarbrücken 1969.

III. Photolyse in Gegenwart von Wasser

Diese als Horner'sche Variante der Wolff-Umlagerung bezeichnete Reaktion führt in oft besseren Ausbeuten zu den Carbonsäuren 45 als die durch Silberoxid oder Wärme ausgelösten Umlagerungen. Interessant ist, daß mit dieser Reaktion auch Wolff-Umlagerungen gelingen, bei denen die üblichen Methoden versagt haben, z.B. die Ringverengung zu Cyclobutanderivaten[1,2]. Horner und Mitarbb.[1] konnten auf diese Weise eine ganze Reihe von Benzo-cyclobuten-carbonsäuren 46 aus den entsprecherden Diazo-indanonen herstellen.

Bei der Photolyse entsteht vermutlich zuerst ein energiereiches Ketocarben 47, das unter Umlagerung und Wasseraddition in die Carbonsäure 45 übergeht.



11 47 45

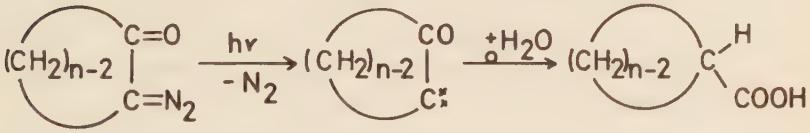
46

---

1) L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, Chem. Ber. 91, 430 (1958).

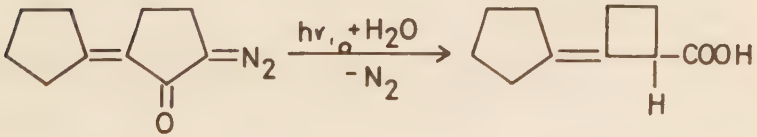
2) Übersicht: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band X/4, S. 862f., Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

Die cyclischen α-Diazo-ketone 1a-h und 14 wurden von mir in einer Pyrex-Apparatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe photolysiert. Als Lösungsmittel wählte ich Tetrahydrofuran/Wasser mit einem Zusatz von Natriumhydrogencarbonat, das die entstehende Carbonsäure abfangen soll, damit diese nicht noch vorhandene Diazoverbindung zersetzen kann.



1a-h 48a-h 35a-h

	a	b	c	d	e	f	g	h
n	5	6	7	8	9	10	11	12



14 49

Man erhält die Cycloalkan-carbonsäuren 35a-f in guten bis sehr guten Ausbeuten, 35g,h allerdings nur zu 25-35% (s. dazu S. 33)

Erwartungsgemäß gelingt also mit dieser Methode im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Reaktionen die Ringverengung von 1a und 14 zu den Cyclobutan-carbonsäuren 35a und 49.

Auffallend ist die geringe Ausbeute an 35g und 35h. Bei der näheren Untersuchung zeigt es sich,daß die Photolyse von 1h überwiegend (50%) zu neutralen Produkten führt und zwar zu trans-Cyclododecen-(2)-on (38h) und zwei weiteren unbekannten Isomeren, wahrscheinlich ebenfalls Cyclododecenone mit der Doppelbindung in unbekannter Stellung zur Carbonylgruppe.

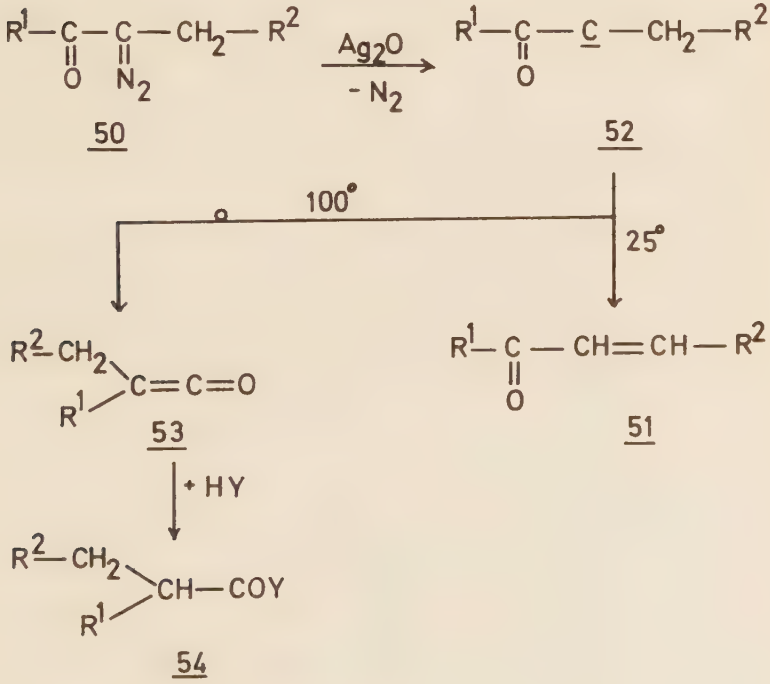
Die Bildung dieser ungesättigten Ketone läßt sich damit erklären, daß durch ß-Insertion des Ketocarbens 48h zuerst das α,β-ungesättigte Keton 38h, das sich unter Einwirkung des kurzwelligen Lichts durch Verschiebung der Doppelbindung isomerisiert, entsteht.

Der Grund für diese Ausweichreaktion dürfte wieder in der Umlagerungsträgheit der großen Ringe liegen (s. hierzu auch S. 25).

Eine zuerst vermutete Insertion des Ketocarbens 48 in die O-H-Bindung des Wassers, die bei dem großen Wasserüberschuß durchaus möglich gewesen wäre und zu α-Hydroxy-cyclododecanon geführt hätte, konnte nicht nachgewiesen werden.

IV. Silberoxid-katalysierte Zersetzung bei Raumtemperatur.

Während die Silberoxid-katalysierte Zersetzung von α-Diazo-ketonen bei höherer Temperatur (ca. 100°) und in Gegenwart von Nukleophilen HY im allgemeinen unter Wolff-Umlagerung Carbonsäuren und Carbonsäurederivate 54 liefert[1,2], führt die Zersetzung der Diazoketone des Typs 50 (α-ständige Methylengruppe) bei Raumtemperatur zu den α,β-ungesättigten Ketonen 51[3]. V. Franzen[3] formuliert



---

1) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 25 (1912).

2) F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 204 (1935).

3) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199 (1957).

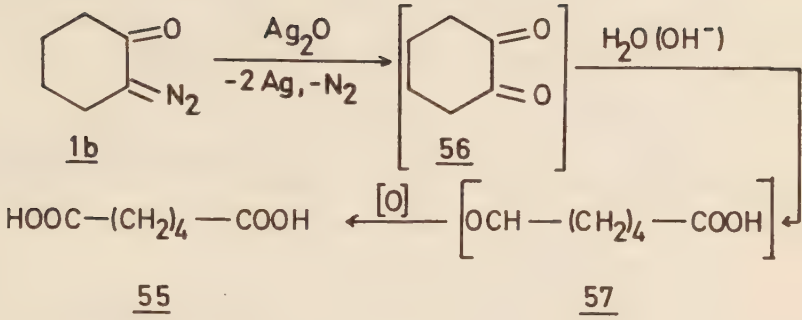
beide Reaktionen über ein intermediär auftretendes Ketocarben 52, das sich bei Raumtemperatur zu 51, bei höherer Temperatur zum disubstituierten Keten 53 bzw. dessen Folgeprodukten isomerisieren kann.

Im folgenden soll dieses von Franzen ausgearbeitete Reaktionsprinzip auf die 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1a-h angewendet werden in der Hoffnung, auf diese bequeme Art und Weise die nicht leicht zugänglichen Cycloalken-(2)-one 34 herzustellen.
Die Zersetzungen werden bei Temperaturen zwischen 0 und 20° in Tetrahydrofuran-Lösungen, die mit einer wäßrigen Silberoxid-Suspension versetzt werden, durchgeführt.

a) 1a wird weder von katalytischen noch molaren Mengen Silberoxid angegriffen: trotz sehr langer Reaktionszeiten erhält man das Diazoketon 1a unverändert zurück.

b) Ebenfalls unverändert bleibt 1b bei der Einwirkung von katalytischen Mengen Silberoxid; setzt man dieses jedoch im Überschuß zu, so tritt langsame Stickstoffentwicklung ein und man isoliert zwar kein α,β-ungesättigtes Keton sondern vor allen Dingen Adipinsäure (55). Die Bildung von 55 läßt sich damit erklären, daß Silberoxid nicht als Katalysator wirkt sondern das Diazoketon 1b über die nicht nachweisbaren Zwischenstufen 56 und 57 zur Adipinsäure (55) oxydiert und selbst dabei in elementares Silber übergeht, wie das Auftreten eines Silberspiegels zeigt. Das Auftreten von Cyclohexandion-(1.2) (56) als Zwischenstufe wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß 56 (wie ein spezieller Versuch zeigt) unter den basischen Aufarbeitungsbedingungen leicht Ringaufspaltung und Autoxydation zu Adipinsäure erfährt.

Versuche, das gewünschte Cyclohexen-(2)-on (34b) durch Photolyse von 1b in Äther oder durch Zersetzung mit Silberoxid bei höherer Temperatur zu erhalten, schlugen eben-

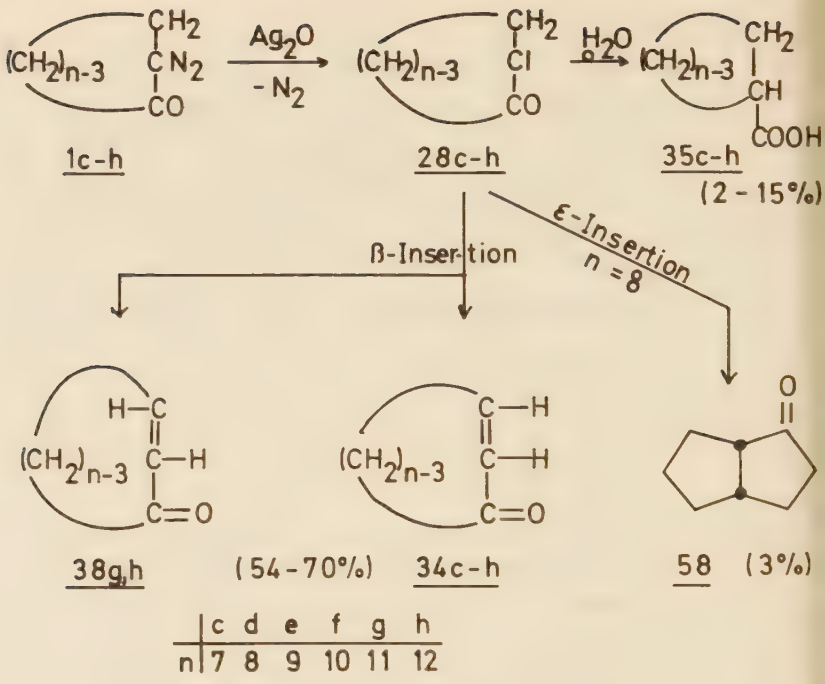


1b 56 55 57

falls fehl.

c) Erst ab dem homologen Diazoketon 1c verläuft die Silberoxid-katalysierte Zersetzung in der gewünschten Richtung. Unter den angegebenen Bedingungen erhält man die Cycloalken-(2)-one 34c-h und 38g,h in präparativ brauchbaren Ausbeuten (54-70%) und durch einfache Destillation in einer gaschromatographisch bestimmbaren Reinheit von 90-97%. Im Falle von 34d konnte als geringe Verunreinigung cis-Bicyclo[3.3.0]-octan-2-on (58) (s. S. 52) isoliert und identifiziert werden.

Neben den α,β-ungesättigten Ketonen isoliert man in allen Fällen noch geringe Mengen an Cycloalkan-carbonsäuren 35c-h. Der Reaktionsablauf ist also folgender:
Unter dem katalytischen Einfluß von Silberoxid spalten die Diazoketone 1c-h Stickstoff ab unter der Bildung der Ketocarbene 28c-h. Diese isomerisieren sich in der Hauptreaktion unter ß-Insertion zu den Cycloalken-(2)-onen 34c-h bzw. 38g,h, in untergeordnetem Maße bilden sich unter Wolff-Umlagerung und Wasseraufnahme die Cycloalkancarbonsäuren 35c-h.



	c	d	e	f	g	h
n	7	8	9	10	11	12

Das von Franzen[1] für offenkettige Diazoketone angegebene Reaktionsprinzip läßt sich also ohne weiteres auf die cyclischen Diazoketone mit n≥7 ausdehnen; warum es bei kleinen Ringen versagt - dafür läßt sich keine vernünftige Erklärung geben.

Wie im Reaktionsschema (s. oben) schon angedeutet, erhält man bei der Zersetzung von 1g,h mit Silberoxid ähnlich wie bei der Thermolyse (s. S. 23) neben den cis-α,β-ungesättigten Ketonen 34g und 34h auch die trans-Isomeren 38g und 38h, die im präparativen Gaschromatographen voneinander abgetrennt werden können; eine Bestimmung des

---

1) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199 (1957).

cis/trans-Verhältnisses auf diesem Wege ist leider nicht möglich, da, wie ein spezieller Versuch zeigt, im Gaschromatographen selbst eine Isomerisierung stattfindet.

Als stabilere Isomere kann man die trans-Verbindungen 38g,h ansehen, denn die reinen cis-Cycloalken-(2)-one 34g,h lagern sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur in cis/trans-Gemische um.

Schon N.J. Leonard und F.H. Owens[1] stellten auf Grund der IR-Spektren fest, daß α,β-ungesättigte cyclische Ketone mit n>10 überwiegend in der trans-Form vorliegen, erst kürzlich[2] jedoch gelang es, die reinen cis- und trans-Cyclododecen-(2)-one unter Zuhilfenahme der Säulenchromatographie darzustellen. Die von den Autoren[2] abgebildeten IR-Spektren stimmen völlig mit denen von 34h und 38h überein, ebenso die angegebenen UV-Maxima (s. dazu Tab. 1, S. 40).
Meines Wissens sind die cis/trans-Isomeren von Cycloundecen-(2)-on 34g und 38g bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Die Struktur der α,β-ungesättigten Ketone 34c-h und 38g,h geht eindeutig aus den Elementaranalysen (s. Tab. 8, S. 86), der Michael-Addition von Malonester zu substituierten Malonestern (s. S. 47) und besonders den spektroskopischen Untersuchungen hervor, mit deren Hilfe man besonders zwischen cis- und trans-Isomeren unterscheiden kann, und auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

---

1) N.J. Leonard u. F.H. Owens, J. Amer. chem. Soc. 80, 6039 (1958).
2) H. Nozaki, T. Mori u. R. Noyori, Tetrahedron 22(4), 1207 (1966).

d) Spektroskopische Untersuchungen an den Cycloalken-(2)-onen 34a-h und 38g,h (s. auch Tab. 1, S. 40).

(a) Die Infrarot-Spektren der Cycloalken-(2)-one zeigen folgende charakteristische Absorptionen:

(1) die olefinische C-H-Valenzschwingung bei 3010-3067 cm^{-1},

(2) die C=O-Valenzschwingung, die wegen der Konjugation mit der Doppelbindung gegenüber der normalen C=O-Absorption zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist: 1666-1715 cm^{-1},

(3) die C=C-Valenzschwingung, die allerdings nicht immer zu beobachten ist, bei 1592-1640 cm^{-1},

(4) bei den trans-Isomeren 38g,h die olefinische C-H-Deformationsschwingung als scharfe Bande bei 981-986 cm^{-1} (vergl. IR-Spektrum Nr.8, S. 61),

(5) und bei den cis-Isomeren 34a-h die olefinische C-H-Deformationsschwingung als weniger charakeristische Banden bei 692-754 cm^{-1} (vergl. IR-Spektrum Nr.7, S. 61).

Gerade mit der unter (4) und (5) genannten Deformationsschwingung lassen sich die cis/trans-Isomeren 34g/38g und 34h/38h gut voneinander unterscheiden (s. dazu die IR-Spektren Nr.7 und Nr.8, S. 61).

Die IR-Daten sind in Tab.1, S. 40 zusammengestellt; sie zeigen einmal gute Übereinstimmung mit den angegebenen Literaturwerten, zum anderen liegen sie in den Bereichen, die für α,β-ungesättigte Ketone allgemein angegeben werden[1].

(b) Die Ultraviolett-Spektren der Cycloalken-(2)-one besitzen zwei Maxima:

(1) ein intensives (ε: ca. 10000) Maximum bei 220-230 mμ,

---

1) D.H. Williams u. I. Fleming, Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Cycloalken-(2)-one 34a-h und 38g,h

Verbindung	IR (Film) [cm^{-1}]					UV (Äthanol) [$m\mu$]				NMR (CCl_4)				
	=C-H Valenz.	C=O (Lit.)	C=C (Lit.)	trans =C-H Def.	cis =C-H Def.	$\pi-\pi^*$ λ max.	$\pi-\pi^*$ λ max. Lit.	$n-\pi^*$ λ max.	$n-\pi^*$ λ max. Lit.	δ_A [ppm]	δ_B [ppm]	J_{AB} (Lit.) [Hz]	J_{BX} (Lit.) [Hz]	J_{AX} [Hz]
34a	3067	1715 (1720)[a]	1592 (1593)[a]	--	754	216,8 ε:10200	217 a) ε:11600	304 ε:65	--	6,28	8,01	6,0 (5,6)[b]	2,8 (2,7)[b]	2,1
34b[g]	3025	1690 (1691)[a]	1610 (1621)[a]	--	697 738	--	225 a) ε:13800	--	--	5,90	6,90	10,3 (10,1)[b]	3,9 (4,0)[b]	1,5
34c	3021	1681 (1665)[c]	--	--	692 720	227 ε:10310	224 c) ε:10220		317 ε:52c)	6,03	6,60	11,7 (12,1)[b]	5,4 (5,5)[b]	1,5
34d	3025	1666 (1664)[c]	1618	--	719	228,5 ε:8160	230 f) ε:7700	309 ε:107	310 ε:80[f]	5,96	6,32	12,5 (12,6)[b]	6,4 (6,3)[b]	?
34e	3012	1666 (1660)[b]	1631	--	733 746	230,8 ε:8170	233,5 ε:7300[b]	318 ε:86	--	5,95	6,20	12,5 (12,8)[b]	8,6 (8,0)[b]	?
34f	3031	1695	1631	--	710 752	226,5 ε:3470	224 e) ε:1410	298 ε:65	284e) ε:100	6,33	5,77	11,9	8,3	~0,5
34g	3012	1689	1623	--	716 723	230,0 ε:6230	--	310 ε:54	--	6,42	6,00	12,1	8,0	~1
34h	3014	1695	1628		697 749	229,1 ε:5692	228 d) ε:5250	289 ε:84	320 ε:47[d]	6,21	5,69	11,6	7,5	~0,5
38g	3031	1666	1640	981	--	226,7 ε:11980	--	314 ε:65	--	6,22	6,76	16,7	7,5	?
38h	--	1698 1670	1629	986	--	230,0 ε:8943	230 d) ε:11200	308 ε:65	321 d) ε:174	6,22	6,65	15,9	7,0	?

Fußnoten zu Tab. 1, S. 40:

a) H.N.A. Al-Jallo u. E.S. Waight, J. chem. Soc. (B) 1966 (Phys. Org.), 73.

b) N. Heap u. G.H. Whitham, J. chem. Soc. (B) 1966 (Phys. Org), 164.

c) E.W. Garbisch, J. org. Chem. 30, 2109 (1965).

d) H. Nozaki, T. Mori u. R. Noyori, Tetrahedron 22(4), 1207 (1966).

e) N.J. Leonard u. F.H. Owens, J. Amer. chem. Soc. 80, 6039 (1958).

f) A.C. Cope, M.R. Kinter u. R.T. Keller, J. Amer. chem. Soc. 76, 2759 (1954).

g) Das IR- und NMR-Spektrum von 34b wurde mir von Herrn Privatdozent Dr. K. Schank freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

---

das der Anregung der π-Elektronen des konjugierten Systems entspricht (π-π^*-Übergang) und
(2) ein sehr schwaches Maximum (ε: ca. 100) bei 290-320 mμ, das auf die Anregung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zurückzuführen ist und auch bei gesättigten Ketonen auftritt. Dieser sogenannte n-π^*-Übergang ist nach den Auswahlregeln verboten[1] und nur durch Molekülschwingungen in geringem Maße möglich, wodurch sich die geringe Absorptionsintensität ergibt.

Die UV-Spektroskopie sollte sich ebenfalls zur Unterscheidung zwischen cis- und trans-Isomeren heranziehen lassen[2]. Auf Grund der Tatsache, daß sich in den trans-Isomeren 38g,h aus sterischen Gründen eine koplanare Anordnung des Systems -C=C-C=O besser verwirklichen lassen sollte als in den cis-Isomeren 34g,h (was durch die NMR-Spektroskopie bestätigt wird), sollten 38g,h ein längerwelliges Absorptionsmaximum und einen größeren Ex-

---

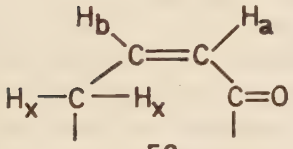
1) s. S. 39, Lit.1).

2) E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 395, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1966.

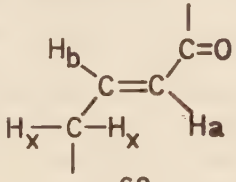
tinktionskoeffizienten haben als 34g,h.
Tabelle 1, S. 40 sagt aus, daß sich die Absorptionsmaxima der cis/trans-Isomeren 34g,h und 38g,h kaum voneinander unterscheiden, dafür aber die Extinktionskoeffizienten von 38g,h fast doppelt so groß sind wie die von 34g,h.

(c) Die aufschlußreichsten Aussagen über die Struktur der Cycloalken-(2)-one liefert das NMR-Spektrum, speziell im Bereich der olefinischen Protonen (die Methylenprotonen bilden ein unstrukturiertes Multiplett bei δ ≈1-3 ppm).

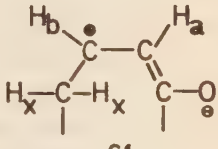
Zur Deutung der Feinstruktur des NMR-Spektrums faßt man die α,β-ungesättigten Ketone als ein ABX_2-System[1,2] auf, in dem H_a=A, H_b=B und H_x=X ist (s. 59 und 60).



59



60



61

Gegenüber normalen Vinyl-Protonen (δ = 4,5-6 ppm[1]) tritt H_b bei viel tieferem Feld in Resonanz, was durch die verminderte Abschirmung von H_b infolge der Delokalisierung der π-Elektronen verursacht wird (s. Grenzformel der Mesomerie 61).

Durch Spin-Spin-Kopplung erscheinen die Resonanzen von H_a und H_b als Dubletts (Kopplungskonstante : J_{AB}), die aber noch weiter aufgespalten werden können:
H_b koppelt mit den H_x-Protonen unter Ausbildung zweier

---

1) D.H. Williams u. I. Fleming, Spektrokopische Methoden in der org. Chemie, S. 79-131, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

2) N. Heap u. G.H. Whitham, J. chem. Soc. (B) 1966 (Phys. Org.), 164.

Tripletts mit der Kopplungskonstante J_{BX} (s. hierzu Abb. 1, S. 44 und die NMR-Spektren Nr. 1-5, S. 62/63).
H_a hat über eine "long-range-Kopplung" ebenfalls die Möglichkeit, mit H_x zu koppeln (Kopplungskonstante J_{AX}), was sich besonders bei 34a-c bemerkbar macht (vergl. NMR-Spektrum Nr. 3, S. 63).

Da J_{AB} für trans-ständige Protonen signifikant größer ist als bei cis-Stellung (cis: 0-12, trans: 12-18 Hz[1]), sollte J_{AB} die cis/trans-Isomerie von 34g,h/38g,h ganz klar entscheiden.

In Tab. 1, S. 40 sind δ_A, δ_B, J_{AB}, J_{BX} und J_{AX} aller Cycloalken-(2)-one zusammengefaßt. Bei der Bestimmung von δ_A und δ_B ergab sich die Schwierigkeit, daß die chemische Verschiebung der Protonen H_a und H_b nicht durch den Mittelpunkt zwischen den Dubletts gegeben ist; dieses gilt nur, wenn $\delta_{AB} \gg J_{AB}$ (dies ist z.B. der Fall bei 34a, die Signale für H_a und H_b sind in etwa symmetrisch, wie man aus dem NMR-Spektrum von 34a, NMR-Spektrum Nr. 3, S. 63 erkennen kann).

In allen anderen Fällen sind die Signale unsymmetrisch (δ_{AB} ist nur wenig größer als J_{AB}), deswegen muß folgende Beziehung für die Berechnung von δ_A und δ_B herangezogen werden:[2]

$$\delta_A - \delta_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$$

Näherungsweise nimmt man als Frequenzen ν_4 und ν_3 die Mittelpunkte der beiden Tripletts von H_b, als ν_2 und ν_1 setzt man

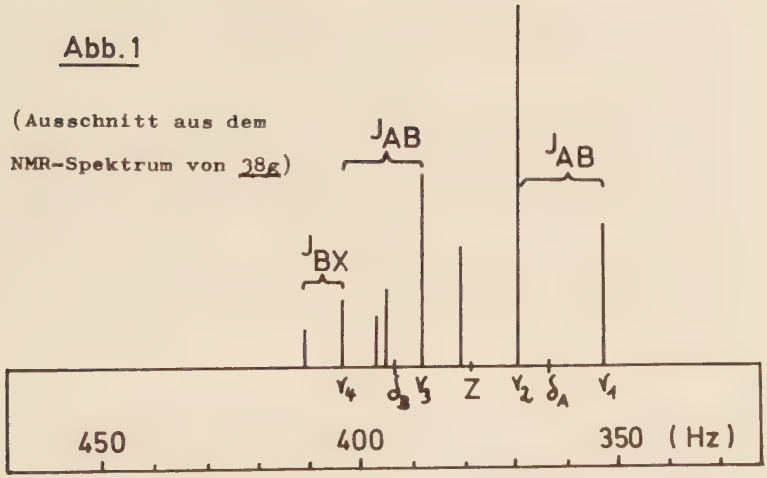
---

1) D.H. Williams u. I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der org. Chemie, S. 130, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

2) Lit. 1), S. 100 .

Abb. 1

(Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 38g)



die beiden Signale von H_a (alle Werte in Hz) (zur Erläuterung dient Abb. 1).
Auf diese Weise erhält man $\delta_A - \delta_B$ (in Hz); vom Zentrum der Aufspaltung Z (s. Abb. 1) trägt man nun $\frac{\delta_A - \delta_B}{2}$ nach beiden Seiten auf und erhält die wahren chemischen Verschiebungen δ_A und δ_B. Man sieht, daß sie stärker auf der Seite der intensiveren Frequenzen ν_2 und ν_3 liegen.

Mit Hilfe der NMR-Daten von Tab. 1 lassen sich folgende Aussagen machen:
(a) Die Cycloalken-(2)-one mit $n \leq 10$ (34a-f) liegen in der cis-Konfiguration vor (J_{AB}: 6,0 - 12,5 Hz). In der Literatur sind zwar trans-Cyclohepten-(2)-on[1] und trans-Cycloocten-(2)-on[2] beschrieben; es sind aber sehr unbeständige Verbindungen, die außerdem nicht mehr den Charakter eines α,β-ungesättigten Ketons haben (UV, NMR),

---

1) P.E. Eaton u. K. Lin, J. Amer. chem. Soc. 87, 2052 (1965).

2) " " " " " " 86, 2087 (1964).

da durch die Ringspannung die Konjugation zwischen den beiden Chromophoren unterbrochen wird.

Erst die Cycloalken-(2)-one mit n≥11 treten in stabilen cis/trans-Isomeren auf: 34g,h haben die cis-Konfiguration (J_{AB}: 12,1 bzw. 11,6 Hz), 38g,h haben die trans-Konfiguration (J_{AB}: 16,7 bzw. 15,9 Hz); der Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten ist derart groß, daß sie als sicherster Beweis für die Zugehörigkeit zur cis- oder trans-Reihe angesehen werden können (vergl. NMR-Spektren Nr. 1/2,S.62 und Nr. 4/5, S. 63).

(b) Während die chemische Verschiebung des Protons H_a bei allen Cycloalken-(2)-onen etwa gleich bleibt (δ_A: 5,90-6,42 ppm), wird δ_B von 8,01ppm bei 34a mit wachsender Ringgröße zu immer höherem Feld verschoben und erreicht bei 34h 5,69ppm, liegt also bei höherem Feld als H_a (vergl. NMR-Spektren Nr. 3 und 4, S. 63).
Wie schon auf S. 42 erwähnt, wird H_b umso weniger abgeschirmt, d.h. H_b liegt bei um so tieferem Feld, je mehr die π-Elektronen der Doppelbindung delokalisiert sind. Die Verschiebung von H_b zu höherem Feld bedeutet also, daß mit zunehmender Ringgröße die Konjugation zwischen der Doppelbindung und der Carbonylgruppe abnimmt.

Seltsamerweise gilt dieses nur für die cis-Cycloalken-(2)-one 34a-h; trans-Cycloundecen-(2)-on(38g) und -dodecen-(2)-on (38h) liegen mit δ_B= 6,76 bzw. 6,65 ppm in der Nähe von Cyclohexen-(2)-on, d.h. die Delokalisierung der π-Elektronen ist bei den trans-Verbindungen 38g,h in viel größerem Maße verwirklicht als bei ihren cis-Isomeren 34g,h. Aus dieser Tatsache ergibt sich ganz zwangsläufig die größere Stabilität und der größere Extinktionskoeffizient der trans- gegenüber den cis-Isomeren (s. S. 38 und 42).

Als Ursache für die Abnahme der Delokalisierung bei den cis-Cycloalken-(2)-onen mit n≥7 kann man annehmen, daß mit wachsender Ringgröße die Methylengruppen des Rings und die Carbonylgruppe, die ja in cis-Stellung zueinander stehen, sich immer stärker behindern, so daß die Carbonylgruppe aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht wird. Dadurch weicht das System von der Koplanarität ab, es kommt zu einer Verminderung der Konjugation.
Bei den trans-Verbindungen 38g,h tritt dieser Effekt nicht auf, da Ring-Methylengruppen und Carbonylgruppe in trans-Stellung zueinander stehen.

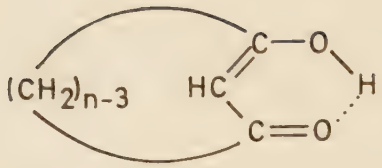
Als eine weitere Ursache könnte man energetische Effekte annehmen; dies soll an einem bekannten Beispiel erläutert werden: Cycloheptandion-(1.3) und noch ausgeprägter seine höheren Homologen zeigen keine Tendenz zu enolisieren (im Gegensatz zu Cyclohexandion-(1.3))[1]. Als Ursache dafür nimmt man an, daß sich die Mobilität dieser mittleren Ringe der Ausbildung eines koplanaren Systems, wie es das Enol mit sich bringen würde, widersetzt.

Ebenso würde die Einhaltung der idealen Koplanarität für die Cycloalken-(2)-one 34c-h einen Entropieverlust bedeuten, d.h. energetisch günstiger ist es für die Moleküle, wenn sie von der Koplanarität abweichen. Dieser Effekt wird umso größer, je größer die Mobilität bzw. die Ringgröße wird.

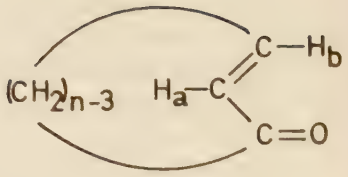
Die Parallelität zwischen cyclischen ß-Diketonen und Cycloalken-(2)-onen geht noch weiter: Es ist nämlich bekannt, daß die ß-Diketone der großen Ringe (n≥10) wieder enolisieren[1], wofür man zwar die Chelatbildung in 62 (s. S. 47) als Hauptenergielieferanten ansehen muß; die Delokalisierung der π-Elektronen dürfte aber auch einen guten Teil zur Stabilisierung von 62 beitragen.

---

1) B. Eistert u. K. Schank, Tetrahedron Letters (London) 1964, 429;
K. Schank u. B. Eistert, Chem. Ber. 99, 1414 (1966).



62



38g,h

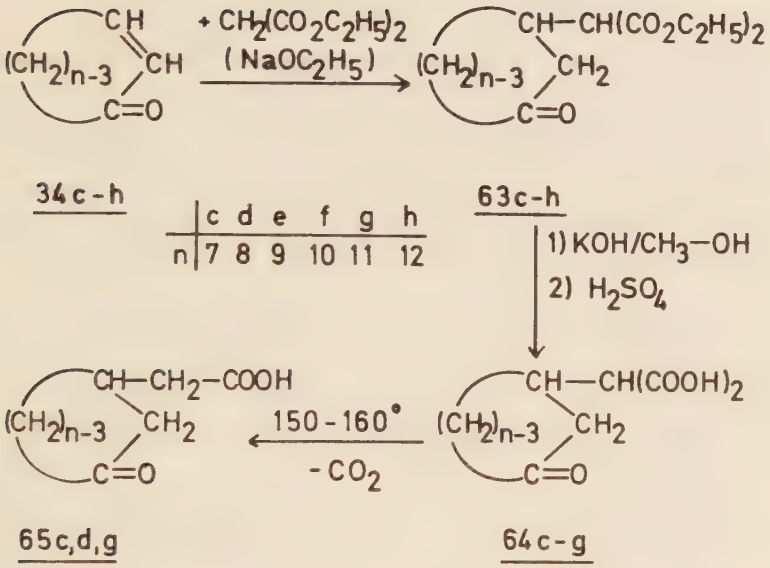
Cycloalken-(2)-one können zwar keine Chelate bilden, doch bei genügender Ringgröße und beim Vorliegen der trans-Konfiguration (beide Bedingungen erfüllen 38g,h), kann man ihnen eine ähnliche Struktur zuschreiben wie 62 (s. oben), in der die Carbonylgruppe sich ungehindert koplanar zur Doppelbindung einstellen kann, was die große Konjugation in trans-Cycloundecen-(2)-on (38g) und -dodecen-(2)-on(38h) erklären würde.

e) Michael-Addition von Malonsäure-diäthylester an die Cycloalken-(2)-one 34c-h.

Nach einer Methode von P.D. Bartlett und G.F. Woods[1] läßt sich Malonsäure-diäthylester unter der Katalyse von Natriumäthylat an die hergestellten Cycloalken-(2)-one addieren. Die so erhaltenen substituierten Malonester 63c-h (s. S. 48) wurden nur im Falle von 63h rein isoliert und analysiert. In allen anderen Fällen wurden die rohen Additionsprodukte 63c-g mit methanolischer Kalilauge zu den entsprechenden Malonsäuren (bzw. deren Kalium-Salzen) 64c-g verseift. 64c,d und 64g lassen sich durch Erhitzen auf 150-160° decarboxylieren, wobei sie in die 1-Oxo-cycloalkan-3-essigsäuren 65c,d und 65g übergehen.

---

1) P.D. Bartlett u. G.F. Woods, J. Amer. chem. Soc. 62, 2933 (1940).



Die Struktur des Esters 63h und der Carbonsäuren 64c-g und 65c,d,g ist durch Elementaranalyse und IR-Spektrum (s. IR-Spektren Nr. 6,S. 60,Nr. 9,S.61 und Nr. 10,S.62) gesichert.

V. Thermolyse in aprotischem Lösungsmittel in Gegenwart von Kupfer(II)-oxid oder Kupfer-Bronze.

Kupfer und Kupferverbindungen spielen in der Diazochemie schon lange die Rolle des "Carbenstabilisators". Ihre Wirkung beruht darauf, daß sie einmal die Stickstoffabspaltung erleichtern und zum anderen, daß sie bei Diazoketonen, die die konstitutionellen Voraussetzungen für eine Schröter-Umlagerung haben, diese Umlagerung eben verhindern, wodurch die "typischen" Carbenreaktionen in den Vordergrund treten[1].

Die unter Kupfer-Katalyse verlaufenden "typischen" Carbenreaktionen sind im wesentlichen folgende:

(1) Carbendimerisierung unter Bildung von Olefinderivaten, z.B. Diacyl-äthylene aus Acyl-diazomethanen[2,3] (s. dazu Formelschema S.16, 25, R^2 = H),

(2) Insertionsreaktion des Ketocarbens in eine C-H-Bindung (Pericyclocamphanon (66) aus 3-Diazo-campher (67)[4], s. S. 50) oder in eine C-C-Bindung des gleichen Moleküls (z.B. die Bildung des tricyclischen Ketons 68 aus 3-Diazo-isofenchon (69)[5], s. S. 50),

(3) Insertionsreaktion des Ketocarbens in eine C-H-Bindung des Lösungsmittels, dargestellt am Beispiel des Diazoessigesters, der in Durol unter Kupfer-Katalyse den 3-(2,4,5-Trimethyl-phenyl)-propansäure-äthylester (70) bildet[6].

---

1) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 615, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.

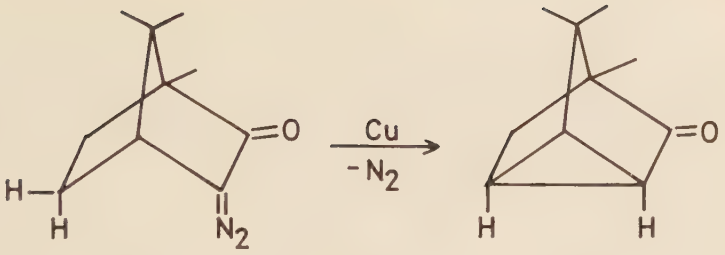
2) Ch. Grundmann u. H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 536, 29 (1938).

3) I. Ernest u. Z. Linhartová, Chem. Listy 52, 350 (1958); C.A. 52, 11806h (1958).

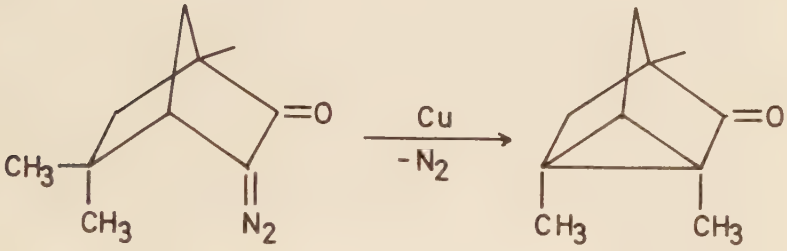
4) J. Bredt u. W. Holz, J. prakt. Chem. 2 95, 133 (1917).

5) P. Yates u. S. Danishefsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 879 (1962).

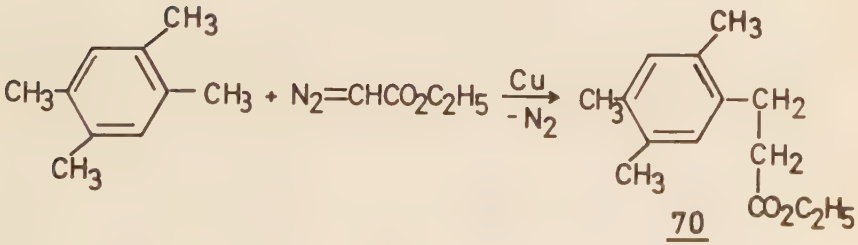
6) L.I. Smith u. P.O. Tawney, J. Amer. chem. Soc. 56, 2167 (1934).



67 66



69 68



70

Die carbenstabilisierende Wirkung des Kupfers soll darauf beruhen, daß Kupfer in der Lage ist, mit dem kurzlebigen Carben relativ stabile Komplexe zu bilden, die damit der Schröter-Umlagerung entzogen werden[1].

---

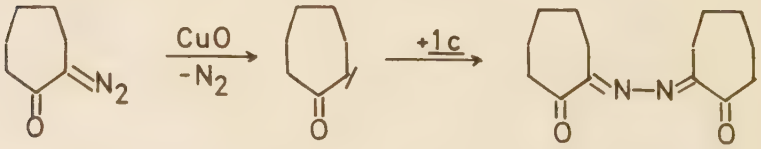
1) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl.,Bd. X/4, S. 867, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968 .

Im folgenden soll auf die unter Kupfer(II)-oxid-Katalyse verlaufenden Reaktionen der α-Diazo-cycloalkanone 1a-h und 14 eingegangen werden. Da Kupfer(II)-oxid auch die Stickstoffabspaltung erleichtert, wurden die Zersetzungen nicht wie die Thermolysen bei 150-160° sondern in fast allen Fällen in siedendem Petroläther, d.h. bei 80-90°, ausgeführt.

(a) Die katalytische Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (1a) und -hexan (1b) führt unter den angegebenen Bedingungen zu braun-schwarzen, nicht destillierbaren Ölen, aus denen sich keine einheitlichen Produkte isolieren lassen.

(b) Das substituierte α-Diazo-cyclopentanon 14 liefert dagegen in Gegenwart von Kupfer-Bronze ähnlich wie bei der Thermolyse, nur in weit höherer Ausbeute, das Carben-dimere 39 (s. S. 24). Allerdings mußte die Reaktion wegen der großen Stabilität von 14 in Mesitylen bei 114° ausgeführt werden.

(c) Einziges isolierbares Reaktionsprodukt der Zersetzung von 1c in siedendem Petroläther in Gegenwart von Kupfer(II)-oxid ist Cycloheptandion-(1.2)-monoazin (71), das in einer Ausbeute von 17% erhalten wird. Seine Bildung erklärt sich damit, daß unzersetztes Diazoketon 1c mit dem Carben 28c reagiert.



1c 28c 71

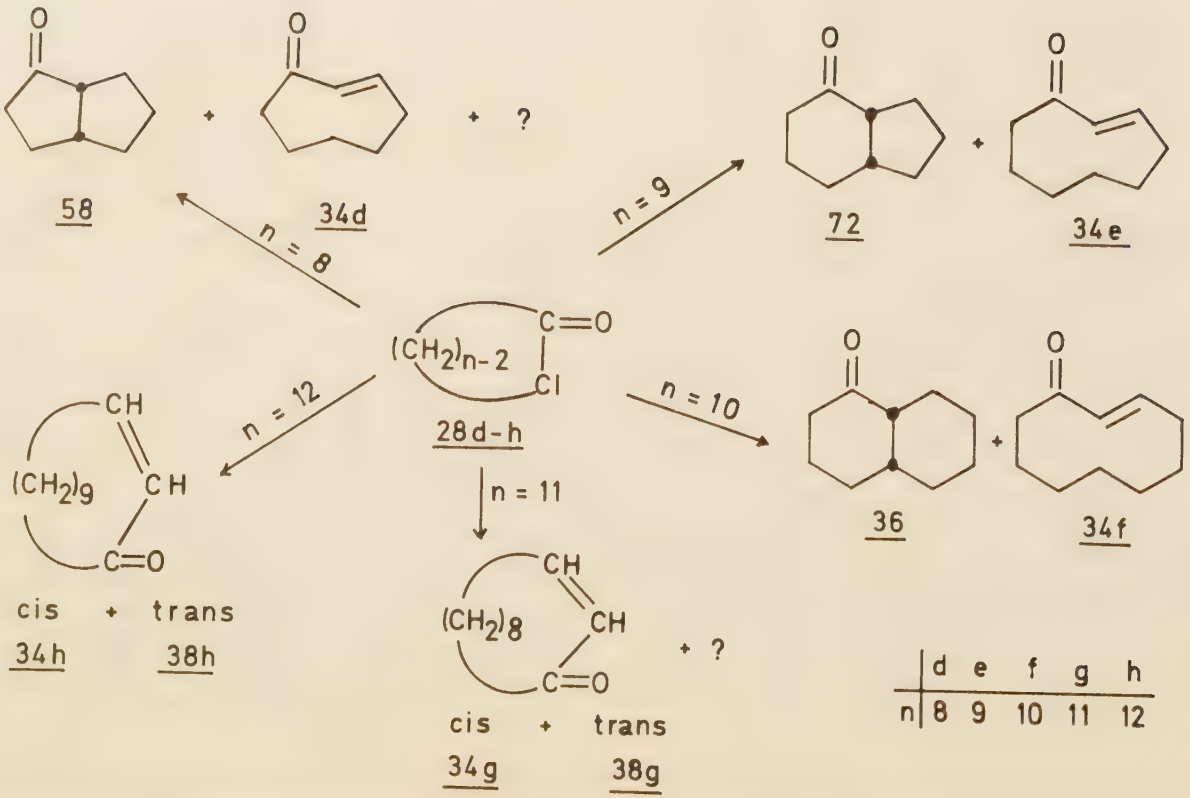
(d) Wesentlich eindeutiger verläuft die Kupfer(II)-oxid-katalysierte Zersetzung bei den höheren 2-Oxo-1-diazo-cyc-

loalkanen 1d-h. Man erhält ausschließlich Reaktionsprodukte, deren Bildung auf intramolekulare C-H-Insertion der kurzlebig auftretenden Ketocarbene 28d-h zurückzuführen ist. Rein theoretisch könnte der Carbenkohlenstoff in 28d-h jede C-H-Bindung des Ringes angreifen, was mit wachsender Ringgröße zu einer immer größeren Anzahl an möglichen Verbindungen führt. Glücklicherweise bevorzugen die Ketocarbene 28d-h jedoch fast ausschließlich transannulare Insertionen, die zu bicyclischen Ketonen mit spannungsfreien Fünf- oder Sechsringen führen, oder ß-Insertionen zu α,β-ungesättigten Ketonen (s. Formelschema S. 53).

Aus 1d erhält man als Hauptprodukt cis-Bicyclo-[3.3.0]-octan-2-on (58) (ε-Insertion), in 9% Ausbeute erhält man Cyclooctен-(2)-on(34d) (ß-Insertion) und in sehr geringer Menge kann man durch präparative Gaschromatographie ein unbekanntes Keton isolieren, dessen kurzwellige Carbonylbande (1701 cm^{-1}) darauf hindeutet, daß es sich ebenfalls um ein bicyclisches Keton handelt. Da neben den aufgezeigten Insertionsreaktionen (ε und β) des Ketocarbens 28d noch vier weitere möglich sind, kommen für dieses Keton, wenn man von geometrischen Isomeren absieht, vier Möglichkeiten der Struktur in Betracht, auf deren Unterscheidung jedoch wegen der minimalen Substanzmenge verzichtet wurde.

Die Struktur von 58 geht aus IR-Spektrum (Carbonylbande des Cyclopentanon-Ringes bei 1733 cm^{-1}) und NMR-Spektrum (keine olefinischen Protonen) sowie aus Brechungsindex und Derivaten hervor, die mit den Literaturwerten übereinstimmen (s. S. 93), 34d ist IR-identisch mit einer authentischen Probe.

Die Zersetzung von 1e (n=9) in Gegenwart von Kupfer(II)-oxid führt zu cis-Bicyclo-[4.3.0]-nonan-2-on (72) (ε-Insertion) und nur in sehr geringem Maße unter ß-Insertion zu



	d	e	f	g	h
n	8	9	10	11	12

Cyclononen-(2)-on (34e); die Struktur von 72 geht ebenfalls aus den Spektraldaten (im IR typische Carbonylbande des Cyclohexanons bei 1712 cm^{-1}), Brechungsindex und den Derivaten hervor (s. S. 94).

Aus 1f erhält man durch ζ-Insertion des Ketocarbens 28f cis-Bicyclo[4.4.0]-decan-2-on (cis-Dekalon-(1)) (36) und durch ß-Insertion Cyclodecen-(2)-on(34f) im Verhältnis 1:3.

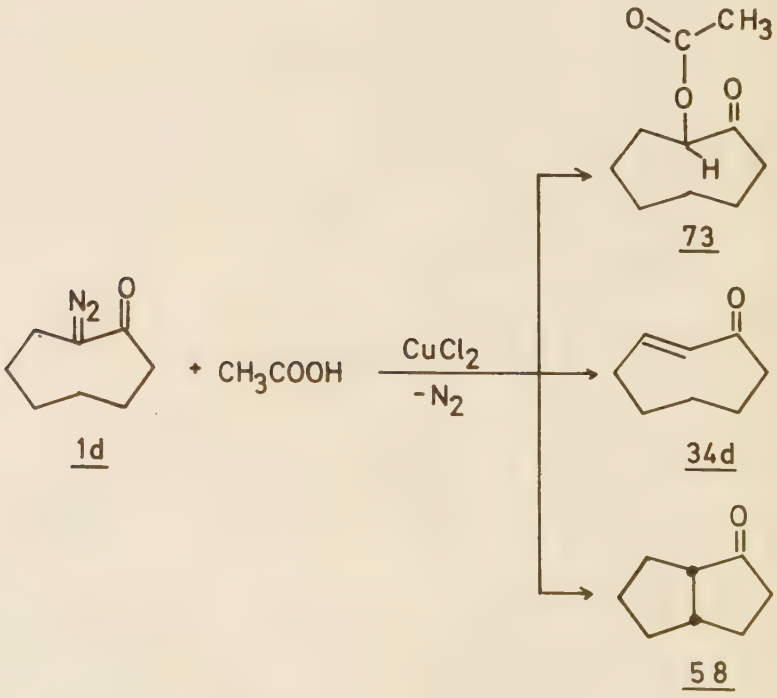
α,β-ungesättigte Ketone erhält man auch bei der Zersetzung von 1g (n=11) und zwar die cis/trans-Isomeren 34g und 38g. Daneben läßt sich noch ein unbekanntes Keton nachweisen, dem man durch seinen gesättigten Charakter (NMR!) nur eine bicyclische Struktur zuordnen kann. Da dieses Keton selbst durch präparative Gaschromatographie nicht rein darstellbar ist, und da aus theoretischen Überlegungen heraus neun mögliche Bicyclen (von der Möglichkeit von cis/trans-Isomeren abgesehen) zur Diskussion stehen, dürfte eine Strukturaufklärung sehr problematisch sein.

Als Zersetzungsprodukte von 1h konnten nur cis- und trans-Cyclododecen-(2)-on (34h und 38h) isoliert werden.

36, 34f-h und 38g,h wurden schon durch Thermolyse (s. S. 22ff.) und durch Silberoxid-katalysierte Zersetzung (s. S. 36f.) der entsprechenden 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane erhalten und konnten durch IR-Vergleich identifiziert werden.

Abschließend kann man feststellen, daß man auch bei cyclischen α-Diazo-ketonen mit Recht die unter Kupfer-Katalyse verlaufenden Zersetzungen in aprotischem Lösungsmittel von der reinen Thermolyse abgrenzt: die durch Kupfer stabilisierten Ketocarbene 28 zeigen keine nachweisbare Neigung zur Schröter-Umlagerung und gehen vor allen Dingen (von dem Olefin 39 und Ketazin 71 abgesehen) unter intramolekularer C-H-Insertion in α,β-ungesättigte bzw. bicyclische Ketone über.

Die in der Literatur beschriebene Bildung von α-Ketolestern aus α-Diazo-ketonen in Gegenwart von Carbonsäuren und Kupfer(II)-chlorid[1] wurde von mir am Beispiel des α-Diazocyclooctanons (1d) untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Reaktion nicht so einheitlich verläuft wie es nach dem Studium der Literatur anfangs angenommen wurde. In Eisessig/Kupfer(II)-chlorid erhielt ich zwar den erwarteten Ketolester der Essigsäure 73, daneben entstanden aber noch beträchtliche Mengen an den C-H-Insertionsprodukten 34d und 58.



---

1) J.L.E. Erickson, J.M. Dechary u. M.R. Kesling, J. Amer. chem. Soc. 73, 5301 (1951).

Trotz des großen Überschusses an Eisessig stellt die intramolekulare Insertion zu 34d und 38 eine echte Konkurrenz für die unter intermolekularer O-H-Insertion verlaufende Bildung des Ketolesters 73 dar.

Zusammenfassung

1.) 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane lassen sich in zweistufiger Reaktion und in guter Ausbeute aus dem entsprechenden Cycloalkanon durch "entformylierende Diazogruppenübertragung" herstellen. Die Gesamtheit der isolierten Reaktionsprodukte läßt nur einen cyclischen Additionsmechanismus des Tosylazids an das α-Formyl-keton im Sinne einer 1.3-dipolaren Cycloaddition zu.

2.) Die Carbenreaktionen dieser 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane werden an Hand von fünf Modellreaktionen untersucht:

Die reine Thermolyse führt bei kleinen Ringen (n = 5) zu Carbendimeren, bei mittleren (n = 6-8) nur zu Ketenen bzw. Ketendimeren unter Schröter-Umlagerung und bei den noch größeren Ringen teils zu Ketenen teils zu C-H-Insertionsprodukten. Alle Reaktionsprodukte lassen sich zwanglos über ein intermediär auftretendes Ketocarben erklären, für die Bildung der Ketene könnte man auch einen Synchronmechanismus formulieren.

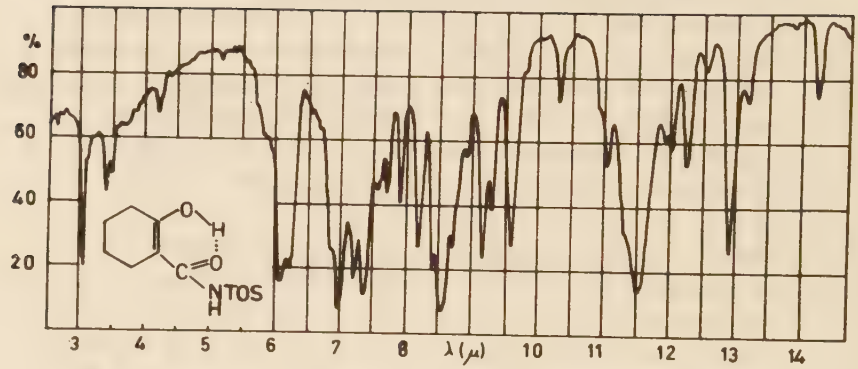
Beim Eintragen in heißes Anilin werden die cyclischen α-Diazo-ketone unter Wolff-Umlagerung in die ringverengten Anilide umgewandelt. Beim Fünf-Ring ist diese Reaktion nicht möglich. Der Mechanismus der Wolff-Umlagerung wird an diesem Beispiel diskutiert.

Die Photolyse in wäßrigem Tetrahydrofuran führt ebenfalls unter Wolff-Umlagerung zu den ringverengten Carbonsäuren. Mit dieser Reaktion gelingt sogar die Umlagerung des Fünfrings zum Vierring. Auch bei der Photolyse sollte man als ersten Reaktionsschritt die Stickstoffabspaltung zum Ketocarben annehmen.

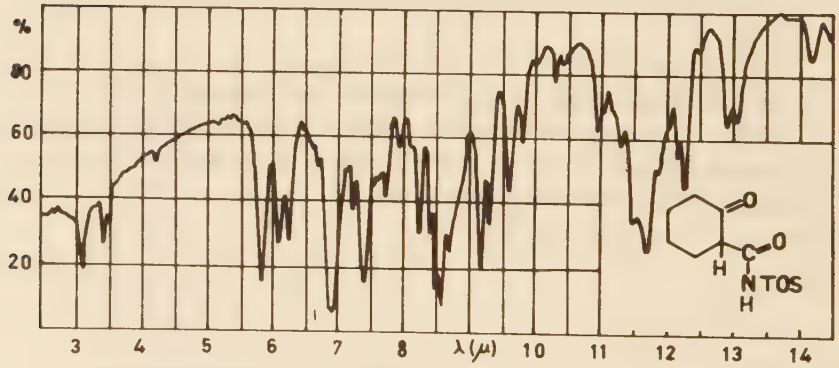
Die Silberoxid-katalysierte Zersetzung der cyclischen α-Diazo-ketone bei Raumtemperatur führt bei den mittleren und großen Ringen ($n \geq 7$) zu den präparativ interessanten α,β-ungesättigten Ketonen. α-Diazo-cyclopentanon und -hexanon reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht.
Auf die interessanten spektroskopischen Eigenschaften der Cycloalken-(2)-one wird kurz eingegangen.

Unter der Katalyse von Kupfer(II)-oxid reagieren die 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane in aprotischem Lösungsmittel überwiegend unter C-H-Insertion zu α,β-ungesättigten und bicyclischen Ketonen. Vereinzelt erhält man auch Carbendimere und Ketazine.
Ketene bzw. deren Folgeprodukte lassen sich nicht isolieren.

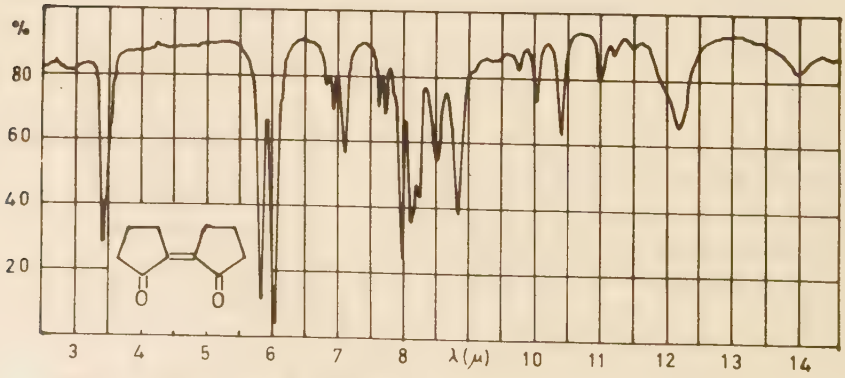
Gerade die beiden letztgenannten Reaktionstypen sind typische Carbenreaktionen. Sämtliche Reaktionsprodukte lassen sich nur erklären, wenn man das intermediäre Auftreten eines Ketocarbens annimmt.



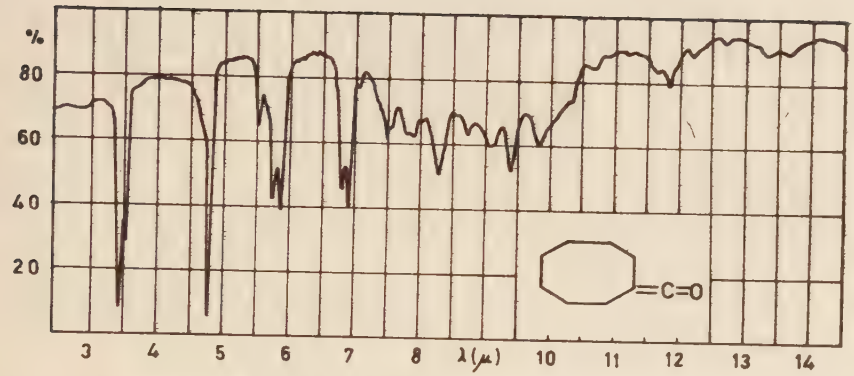
IR-Spektrum Nr. 1 (KBr)



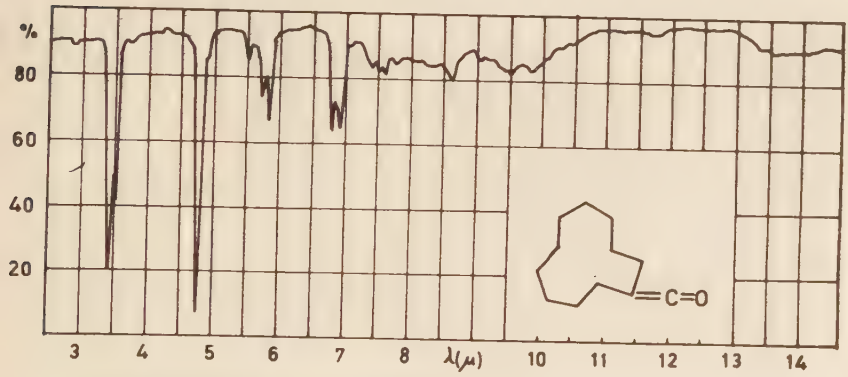
IR-Spektrum Nr. 2 (KBr)



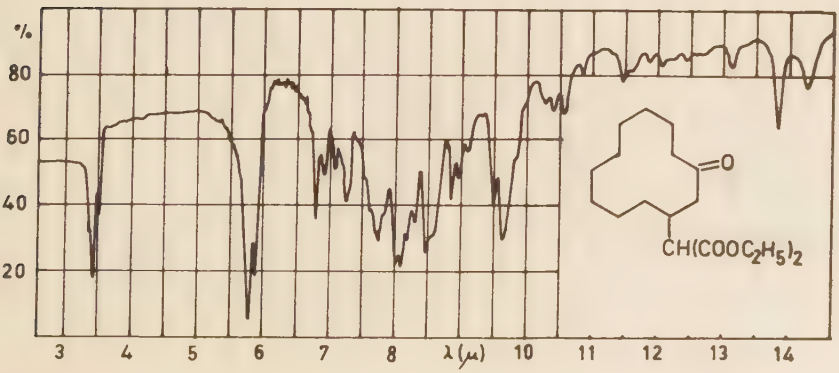
IR-Spektrum Nr. 3 (Film)



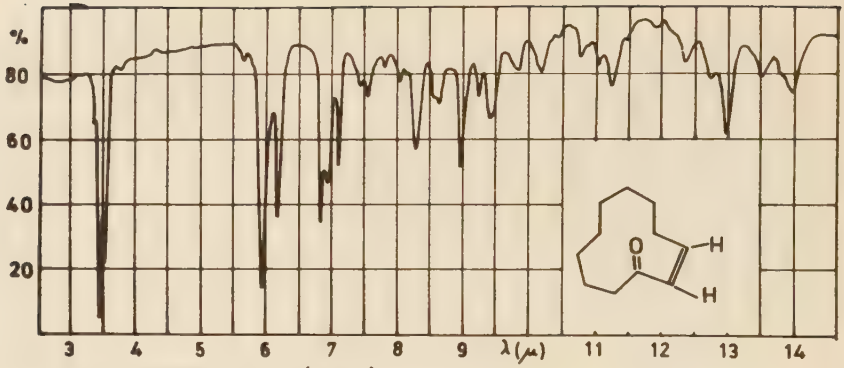
IR-Spektrum Nr. 4 (Film)



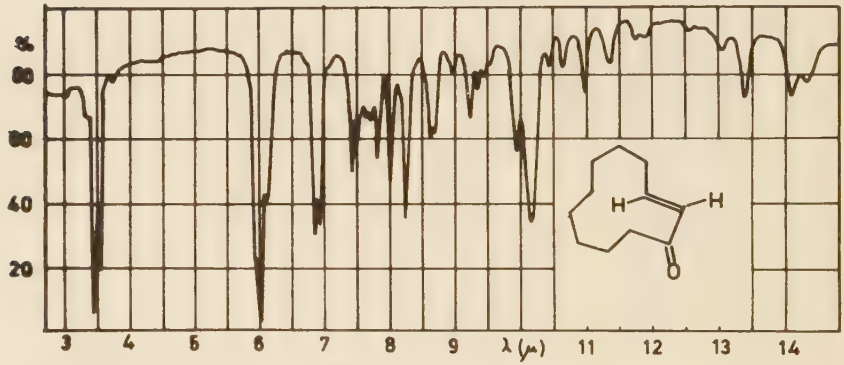
IR-Spektrum Nr. 5 (Film)



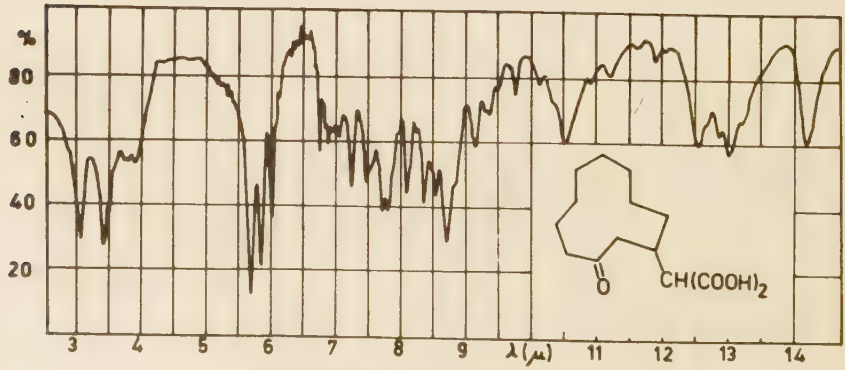
IR-Spektrum Nr. 6 (KBr)



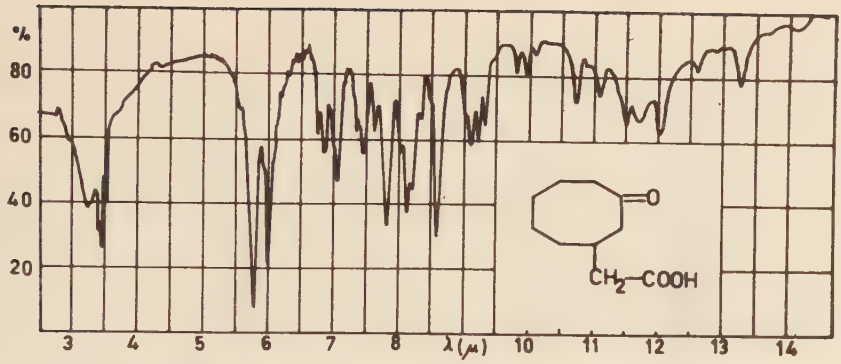
IR-Spektrum Nr. 7 (Film)



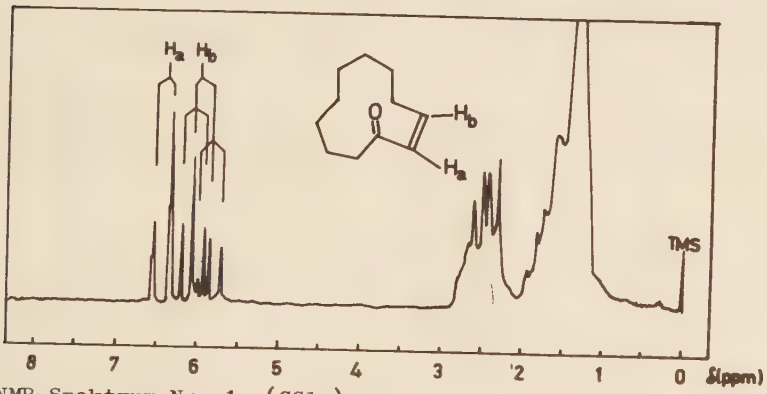
IR-Spektrum Nr. 8 (Film)



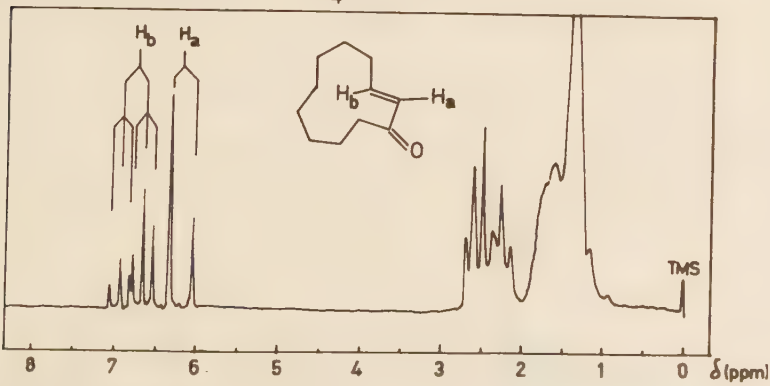
IR-Spektrum Nr. 9 (KBr)



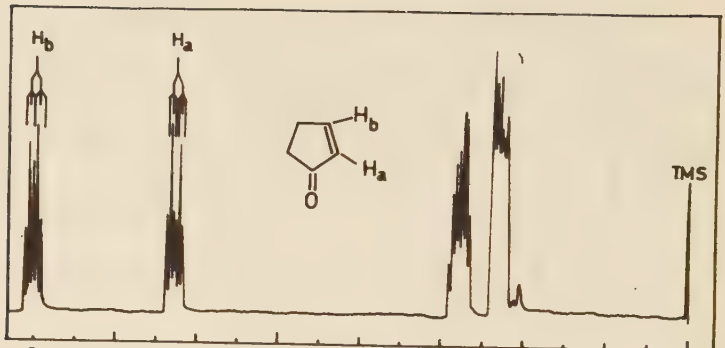
IR-Spektrum Nr. 10 (KBr)



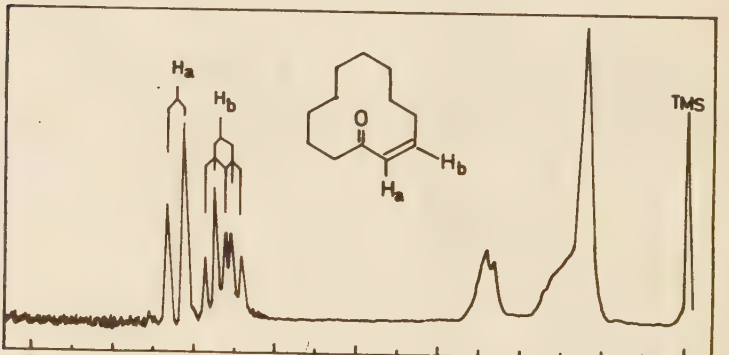
NMR-Spektrum Nr. 1 (CCl_4)



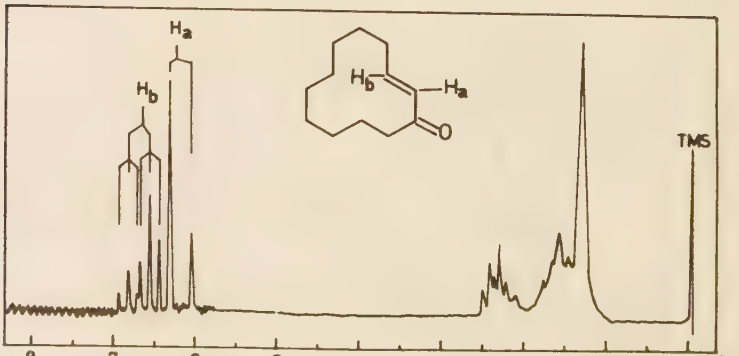
NMR-Spektrum Nr. 2 (CCl_4)



NMR-Spektrum Nr. 3 (CCl_4)



NMR-Spektrum Nr. 4 (CCl_4)



NMR-Spektrum Nr. 5 (CCl_4)

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind ebenso wie die Siedepunkte unkorrigiert.

Die CHN-Mikroanalysen wurden von Herrn Diplom-Chemiker G. Humme und Herrn Diplom-Chemiker K. Schäfer nach dem Verfahren von Herrn Privatdozent Dr. W. Walisch[1] ausgeführt.

Die UV- und IR-Spektren wurden von Herrn J. Müller und Frl. A. Liedhegener mit den Geräten DK1 und IR4 der Fa. Beckmann aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden von Herrn J. Müller und Herrn Diplom-Chemiker L. Schrader mit dem Varian Modell A-60 aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen und präparativen Trennungen erfolgten im Gaschromatographen "Aerograph Autoprep 705" unter der Mitwirkung von Herrn Diplom-Chemiker W. Bartz.
Wurden im folgenden die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt, so bedeutet das durch Integration der Flächen der qualitativen Gaschromatogramme.

Sämtliche Lösungsmittel, die bei den Zersetzungen benutzt wurden (Mesitylen, Tetrahydrofuran und Petroläther[2]) wurden über Natrium bzw. Phosphorpentoxid absolutiert und destilliert.

---

1) W. Walisch, Chem.Ber. 94, 2314 (1961).

2) Hier und im folgenden wird unter Petroläther die zwischen 60 und 90° siedende Benzin-Fraktion verstanden.

Ausgangsverbindungen

Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon und -dodecanon sind käuflich. Cyclononanon wurde nach l.c.[1], Cyclodecanon nach l.c.[2] und Cycloundecanon nach l.c.[3] hergestellt.

Die Darstellung von 2-Oxo-1-formyl-cyclopentan (3a) erfolgt nach l.c.[4], von 2-Oxo-1-formyl-cyclohexan (3b), -heptan (3c), -octan (3d), -nonan (3e), -undecan (3g) und -dodecan (3h) nach l.c.[4,5].

2-Oxo-1-formyl-cyclodecan (3f) wird analog 3b hergestellt: Ausb. 53%, farblose Flüssigkeit vom Kp_{11} 134-136°; Lit.[6] 130-132°.

2-Oxo-3-cyclopentyliden-1-formyl-cyclopentan (13) wird aus Cyclopentanon und Ameisensäure-äthylester hergestellt[7].

2-Oxo-1-diazo-cycloalkane

2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (1a), -hexan (1b), -heptan (1c), -octan (1d) und 2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentyliden-cyclopentan (14):

Zur Lösung von 0,03 Mol 2-Oxo-1-formyl-cycloalkan (3 und 13) in 30 ml Methylenchlorid/6,1 g (0,06 Mol) Triäthylamin tropft man bei magnetischem Rühren im 20°-Bad 5,94 g (0,03 Mol) Tosylazid[8] so zu, daß sich die Reaktionstemperatur unter 30° bewegt. Danach rührt man weitere 2-3 Stdn. im Eisbad, schüt-

---

1) E. Müller u. M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).
2) K. Schank u. H.J. Felzmann, Chem. Ber. 100, 3835 (1967).
3) K. Schank u. B. Eistert, Chem. Ber. 98, 650 (1965).
4) J. Rüter, Diplomarbeit, Saarbrücken 1966.
5) C. Ainsworth, Org. Syntheses Coll. Vol. IV, 536 (1963).
6) V. Prelog, L. Ruzicka u. O. Metzler, Helv. chim. Acta 30, 1883 (1947).
7) V. Prelog u. O. Metzler, Helv. chim. Acta 30, 878 (1947).
8) M. Regitz, J. Hocker u. A. Liedhegener, Org. Syntheses 48, im Druck.

telt die gelborangefarbene Lösung mit 1,8 g Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser aus und wäscht die wäßrige alkalische Phase noch mit Methylenchlorid. Die vereinigten Methylenchlorid-Lösungen wäscht man mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr, wobei die Diazoverbindungen als orangefarbene Öle oder Kristalle zurückbleiben. Ausbeuten, Siedepunkte (Kp) und Elementaranalysen s. Tab. 2, S. 67.

2-Oxo-1-diazo-cyclononan (1e), -decan (1f), -undecan (1g) und -dodecan (1h): In die auf -10° gekühlte Lösung von 0,1 Mol 2-Oxo-1-formyl-cycloalkan (3e-h) in 100 ml Methylenchlorid/ 20,3 g (0,2 Mol) Triäthylamin tropft man 19,0 g (0,095 Mol) Tosylazid derart zu, daß die Reaktionstemperatur -5° nicht überschreitet. Man beläßt 2 Stdn. im Eisbad, entfernt das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr, nimmt in Äther auf, rührt kräftig 5 Min. mit 5,7 g Kaliumhydroxid in 80 ml Wasser, wäscht die Ätherphase dann erneut mit 0,5 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser und schließlich mit Wasser alleine. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Äthers i. Vak. verbleiben die Diazoverbindungen als gelborangefarbene Flüssigkeiten oder kristalline Substanzen. Ausbeuten, Reinigungsmethoden und Elementaranalysen s. Tab. 2, S. 67.

Cycloalkanon-α-carbonsäure-tosylamide

2-Oxo-cyclohexan- (16b), -heptan- (16c), -nonan- (16e), -decan- (16f) und -undecan-carbonsäure-(1)-tosylamid (16g): Die Kaliumhydroxid-Phasen der Umsetzungen der 2-Oxo-1-formyl-cycloalkane 3b,c,e-g mit Tosylazid (s. S. 65/66) werden fraktioniert mit 6n HCl gefällt: Zwischen pH 7 bis 5 fallen die Cycloalkanon-α-carbonsäure-tosylamide als gelbe Öle aus, die nach längerem Stehenlassen kristallisieren. Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol erhält man sie als farblose Nadeln. Ausb., Schmp., Analysen s. Tab. 3, S. 70.

Tabelle 2 (Fußnoten s. S. 68)

2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (1a-h,14)

Verbindung	Ausb.a) [%]	Schmp. bzw. Kp. [°C/Torr]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H	N	IR-Banden [cm⁻¹] Diazo	C=O b)
1a	98 (35)	34-37/0,8	$C_5H_6N_2O$ (110,11)	Ber. 54,54	5,49	25,44	2086	1672
				Gef. 53,9	5,58	25,1		
1b	88 (55)	50/0,3 c)	$C_6H_8N_2O$ (124,14)	Ber. 58,05	6,50	22,57	2083	1634
				Gef. 57,8	6,58	23,2		
1c	83	62/0,4	$C_7H_{10}N_2O$ (138,17)	Ber. 60,85	7,30	20,28	2079	1631
				Gef. 60,9	7,36	19,9		
1d	87	d)	$C_8H_{12}N_2O$ (152,19)	Ber. 63,13	7,95	18,41	2081	1631
				Gef. 62,6	8,22	18,4		
1e	79,5	d)	$C_9H_{14}N_2O$ (166,22)	Ber. 65,03	8,49	16,85	2083	1626
				Gef. 65,2	8,63	16,6		
1f	81	54-55 f,e)	$C_{10}H_{16}N_2O$ (180,24)	Ber. 66,63	8,95	15,54	2086	1618
				Gef. 66,5	9,06	15,6		
1g	85	d)	$C_{11}H_{18}N_2O$ (194,27)	Ber. 68,00	9,34	14,42	2070	1634
				Gef. 67,9	9,24	14,1		
1h	57	42-43 f)	$C_{12}H_{20}N_2O$ (208,30)	Ber. 69,19	9,68	13,45	2070	1637
				Gef. 69,1	9,71	13,1		
14	95	101 g)	$C_{10}H_{12}N_2O$ (176,21)	Ber. 68,16	6,86	15,90	2075	1675
				Gef. 68,1	6,97	15,4		1634

Fußnoten zu Tab. 2, S. 67:

a): bezogen auf dünnschicht-chromatographisch reine Produkte (Fertigplatte Merck F_{254}, Fließmittel Chloroform), im Falle von 1a aber auf das Rohprodukt; die Zahl in der Klammer gibt die Ausbeute an analysenreinem Produkt an.

b): 1f,h und 14 als KBr-Preßling, 1a-e und 1g als Film gemessen.

c): Lit.[1] 35°/0,05 Torr; Lit.[2] 69-70°/1,5 Torr.

d): Reinigen erfolgt durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther (-60°); nach dem Absaugen überführt man die Diazoketone in einen Kolben und entfernt anhaftendes Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur, wobei sie sich verflüssigen.

e): Lit.[3] 56,5-57°.

f): Reinigen erfolgt durch Lösen in warmem Petroläther und Auskristallisieren bei -20°: grobe gelbe Kristalle.

g): aus Methanol bei -20°: lange gelbe Nadeln.

Fortsetzung von S. 66:

Bei weiterem Ansäuern der Kaliumhydroxid-Phase fallen zuerst gelbliche Kristalle vom Schmp. 70-80°, dann farblose Blättchen vom Schmp. 102-103° aus. Die gelbliche Fraktion kommt aus wäßrigem Äthanol ebenfalls mit Schmp. 102-103°. Mischschmp. mit authentischem Ameisensäure-tosylamid (15)[4] 102-103°.

---

1) M. Rosenberger, P. Yates, J. Hendrickson u. W. Wolf, Tetrahedron Letters (London) 1964, 2285.

2) H. Stetter u. K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1184 (1965).

3) A.T. Blomquist u. F.W. Schlaefer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4547 (1961).

4) S.I. Burmistrov u. G.E. Krakovtseva, Ukrain. Khim. Zhur. 24 348 (1958); C.A. 53, 1219c (1959).

2-Oxo-cyclododecan-carbonsäure-(1)-tosylamid (16h):
Aus der Kaliumhydroxid-Phase der Umsetzung von 2-Oxo-1-formyl-cyclododecan (3h) mit Tosylazid (s. S. 66) scheidet sich nach 2-3 Tagen in 40% Ausbeute das Kaliumsalz von 16h ab. Aus Äthanol/Wasser (4:1) farblose Nädelchen vom Schmp. 193°.

K $C_{20}H_{28}NO_4S$ (417,58) Ber. C 57,52 H 6,76 N 3,35
Gef. C 57,7 H 6,67 N 3,3

Ansäuern des Kaliumsalzes in Äthanol/Wasser mit 6n HCl liefert 16h in farblosen Kristallen, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden. Schmp. und weitere Daten s. Tab. 3, S. 70.

Hydrolyse des Kaliumsalzes von 16h: 10g Kaliumsalz werden in einem Gemisch aus 30 ml konz. Salzsäure und 50 ml Dioxan 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in 100 ml Äther auf und schüttelt ungeachtet des ausfallenden Kaliumchlorids mit 2,8 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser aus. Die KOH-Phase liefert beim Ansäuern mit 6n HCl 2,5 g (61%) Tosylamid vom Schmp. 135°, ohne Schmp.-Depression mit einer authentischen Probe.

Die Ätherphase wird mit 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 4,3 g (99%) rohes Cyclododecanon. Aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 57°, IR-identisch mit einer authent. Probe. Das bei der Hydrolyse entstehende Kohlendioxid wird mit Barytwasser nachgewiesen.

Alkalische Hydrolyse von Ameisensäure-tosylamid (15):
0,9 g 15 werden in überschüssigem wäßrigem Kaliumhydroxid gelöst, 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen und mit 6 n HCl angesäuert. Man erhält 0,6 g (83%) farbloses Tosylamid, IR-identisch mit einer authentischen Probe.

Tabelle 3 (Fußnoten s. S. 71)

Cycloalkanon-α-carbonsäure-tosylamide (16b,c,e-h)

Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	IR-Banden [cm⁻¹] (KBr) N-H	C=O (Ring)	C=O (Carbonamid)
16b[c]	5	141[a,b]	$C_{14}H_{17}NO_4S$ (295,28)	Ber. 56,94 5,80 4,74 Gef. 56,9 5,70 4,9	3236 3322	1718	1645
16c[d]	5	126-[a] 126,5	$C_{15}H_{19}NO_4S$ (309,31)	Ber. 58,24 6,19 4,53 Gef. 58,2 6,22 4,5	3096	1712	1683
16e[d]	10	117[a]	$C_{17}H_{23}NO_4S$ (337,36)	Ber. 60,52 6,87 4,15 Gef. 60,4 6,81 4,4	3236	1742	1706
16f[d]	13	144-[a] 145	$C_{18}H_{25}NO_4S$ (351,39)	Ber. 61,52 7,17 3,99 Gef. 61,4 7,17 4,0	3226	1721	1692
16g[d]	10	116[a]	$C_{19}H_{27}NO_4S$ (365,41)	Ber. 62,45 7,45 3,83 Gef. 62,3 7,48 3,7	3257 3226	1739	1704
16h[d]	40	140[a]	$C_{20}H_{29}NO_4S$ (379,44)	Ber. 63,31 7,70 3,69 Gef. 63,3 7,95 3,3	3247	1745	1709

Fußnoten zu Tab. 3, S. 70:

a): Umkristallisiert aus wäßrigem Äthanol.

b): Kristallisiert man 16b aus Benzol um, so erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 125-7°; IR (KBr): NH 3267 cm^{-1} (Starke Absorptionsaufweitung im CH-OH-Bereich), CO 1639 cm^{-1} (Carbonamid), es fehlt die kurzwellige CO-Bande.

$C_{14}H_{17}NO_4S$ (295,28) Ber. C 56,94 H 5,80 N 4,74
Gef. C 57,0 H 5,72 N 4,9

Diese Verbindung ist völlig identisch (IR-Vergleich und Mischschmp.) mit dem nach Hünig und Mitarbb.[1] hergestellten 2-Oxo-cyclohexan-carbonsäure-(1)-tosylamid vom Schmp. 125-127°.

c): gibt in Methanol mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung sofort tiefviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

d): gibt in Methanol mit methanolischer Eisen(III)-chloridlösung schmutzig-grüne, bei Pyridinzusatz tiefviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

---

1) S. Hünig, K. Hübner u. E. Benzing, Chem. Ber. 95, 926 (1962).

Thermolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1a-h und 14 in Mesitylen.

Alle Thermolysen wurden unter magnetischem Rühren in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgeführt. Zur Beobachtung des Reaktionsablaufes wurde der entstehende Sickstoff in einer graduierten Gasbürette aufgefangen.

a.) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (1a)
5 g 1a werden innerhalb 10 Min. in 30 ml mit Stickstoff gesättigtes Mesitylen bei 175° getropft, wobei eine mäßig starke Stickstoffentwicklung eintritt. Nach 5 Stdn. bei 175° und Abkühlen wird das Mesitylen i. Vak. abdestilliert. Das verbleibende schwarzbraune Öl wird einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Man erhält 2,0 g (53,6%) schwachgelbes Öl vom $Kp_{0,5}$ 30-50°. Dieses Gemisch läßt sich sowohl gaschromatographisch als auch säulenchromatographisch in die Komponenten zerlegen:

Durch präparative Gaschromatographie (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20ft., 150°) läßt sich aus diesem mindestens 10 Komponenten enthaltenden Gemisch nur eine einheitliche Fraktion in ausreichender Menge (25% bez. auf 1a) und Reinheit isolieren, und zwar ein gelbliches Öl von sehr stechendem Geruch.
IR (Film) CO 5,83μ (1715 cm^{-1}) und 6,02μ (1661 cm^{-1}), s. IR-Spektrum Nr. 3, S. 59; UV: λ_{max} (Methanol) 255 mμ (ε: 10210)[1] und Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) M= 165,1.
Aus diesen physikalischen Daten kann man mit einiger Sicherheit auf das dimere Carben (M : 164,20) 2-(2-Oxo-cyc-

---

1) vergl. 1.4-Dioxo-1.4-diphenyl-cis-buten-(2): λ_{max} (Äthanol) 260mμ (logε: 4,26).
L.P. Kuhn, R.E. Lutz u. C.R. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 72, 5058 (1950).

lopentyliden)-cyclopentanon-(1) (27) schließen.
27 erhält man bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Gemisches in 35% Ausbeute (Säule: Länge 70 cm, Durchmesser 2,5 cm, Kieselgel 0,2-0,5 mm; Fließmittel Chloroform/Methanol 99:1).
27 bildet mit Stock'scher Lösung sofort ein rotgelbes 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, das sich beim Absaugen schnell unter Schwarzwerden zersetzt.

b.) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentyliden-cyclopentan (14).
1,5 g 14, in 10 ml Mesitylen gelöst, werden in 30 ml mit Stickstoff gesättigtes Mesitylen von 165° innerhalb 10 Min. eingetropft. Nach 4 Stdn. bei 165° wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit wenig Äthanol aufgenommen und mit 20 ml Petroläther versetzt. Nach 2 Tagen bei -20° kristallisieren 200 mg (15,8%) rotbraune amorphe Kristalle aus, die nach zweimaligem Umfällen (Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit Petroläther) bei 183-185° unter Zersetzung schmelzen (rote glänzende Nädelchen).
IR (KBr) CO 1681 und 1618 cm^{-1}; Molekulargewicht (kryoskopisch in Bromoform) 321 ± 10%.
Es handelt sich um das dimere Carben 39 (M=296,39) 2-(2-Oxo-3-cyclopentyliden-cyclopentyliden)-5-cyclopentyliden-cyclopentanon-(1).

$C_{20}H_{24}O_2$ (296,39) Ber. C 81,04 H 8,16
Gef. C 80,5 H 8,19

c.) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (1b), -heptan (1c) und -octan (1d).
30 ml Mesitylen werden mit Stickstoff gesättigt und bei 150° mit 7 g Diazoketon 1b-d versetzt. Nach beendeter Zugabe (5 Min.) hält man noch 1 Stde. bei 150° und destilliert das Mesitylen i. Vak. bis auf 5 ml ab. Beim Abkühlen kristallisieren die dimeren Polymethylenketene 29b-d als

gelblich-weiße Blättchen aus. Ausbeuten, Schmp., Analysen und Reinigungsmethoden s. Tab. 4.

Tabelle 4

6.12-Dioxo-dispiro-[4.1.4.1]-dodecan (29b), 7.14-Dioxo-dispiro-[5.1.5.1]-tetradecan (29c) und 8.16-Dioxo-dispiro-[6.1.6.1]-hexadecan (29d).

Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. (Lit.) [°C]	Reinigungsmethode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	Analyse H
29b[a)]	49	71-2 (75)[1)]	Sublimation oder aus Petroläther	$C_{12}H_{16}O_2$ (192,25)	Ber. 74,97	8,39
					Gef. 75,0	8,41
29c[a)]	68	166,5 (165)[2)]	Petroläther/ Methanol (2:1)	$C_{14}H_{20}O_2$ (220,30)	Ber. 76,32	9,15
					Gef. 76,2	9,26
29d[b)]	50	145 (145)[3)]	Petroläther/ Äthanol (1:1)	$C_{16}H_{24}O_2$ (248,35)	Ber. 77,37	9,74
					Gef. 77,1	9,87

a): Identifizierung: Mischschmp. und IR-Vergleich mit einer authentischen Probe, hergestellt nach l.c.[1,2)].

b): Identifizierung: Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): Ber. 248,36; Gef. 256,0. Außerdem ist das IR-Spektrum von 29d identisch mit dem einer von E. Buchta freundlicherweise zur Verfügung gestellten authentischen Probe.

Das bei der Aufarbeitung von 29d anfallende Destillat (Mesitylen) ist gelblich und von sehr stechendem Geruch. Es enthält eine geringe Menge nicht dimerisiertes Keten (Hexame-

---

1) J.L.E. Erickson, F.E. Collins u. B.L. Owens, J. org. Chem. 31, 480 (1966).

2) H.M. Walborsky u. E.R. Buchmann, J. Amer. chem. Soc. 75, 6339 (1953).

3) E. Buchta u. M. Fischer, Chem. Ber. 99, 1511 (1966).

thylen-keten (30d)): IR (in Mesitylen, Ref. Mesitylen) Ketenbande bei 2105 cm^{-1}. Mit Anilin tritt eine sofortige Entfärbung der Lösung ein, und man erhält nach Abdestillieren des Mesitylens 300 mg (3%) schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 138°, die mit authentischem Cycloheptan-carbonsäureanilid (31d) keine Schmp.-Depression zeigen und IR-identisch sind.

Zersetzung von 1b im Gaschromatographen.

o,oo8 ml 1b werden in den Gaschromatographen eingespritzt (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 170°; Injektor 190°). Auf dem erhaltenen Gaschromatogramm erkennt man neben zwei sehr kleinen Peaks kurzer Retentionszeit nur einen weiteren von sehr großer Intensität, dessen Retentionszeit exakt mit der von 29b übereinstimmt.

7.14-Dioxo-dispiro-[5.1.5.1]-tetradecan-monotosylhydrazon

1,54 g (0,007 Mol) 29c werden mit 2,6 g (0,014 Mol) Tosylhydrazid in 50 ml heißem Äthanol gelöst und 14 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden die abgeschiedenen schmutziggrauen Kristalle gesammelt und einmal aus Äthanol/Methanol (1:1) umkristallisiert: 1,7 g (62,5%) farblose Kristalle, die aus Benzol/Petroläther bei 198° u. Zers. schmelzen.

IR (KBr): NH 3195; C=O 1775; C=N 1666 und C=C 1592 cm^{-1}.

$C_{21}H_{28}N_2O_3S$ (388,45) Ber. C 64,93 H 7,27 N 7,21
Gef. C 65,1 H 7,31 N 7,4

8.16.24-Trioxo-trispiro-[6.1.6.1.6.1]-tetraeicosan (32)

In Analogie zu l.c.[1] werden 2 g 29d unter Rühren und Stickstoffatmosphäre geschmolzen und bei 170° mit 0,3 g frisch hergestelltem Natriummethylat versetzt. Sofort tritt unter Aufschäumen und Braunfärbung die Reaktion ein. Nach

---

1) J.L.E. Erickson, F.E. Collins u. B.L. Owens, J. org. Chem. 31, 480 (1966).

5 Min. bei 170° läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und nimmt mit 50 ml Äther und 0,4 g Eisessig auf. Der Äther wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. entfernt. Man erhält 800 mg (40%) schmutzig-braune Nadeln, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther lange farblose Nadeln vom Schmp. 127°. IR (KBr): C=O 1689 mit Schulter bei 1727 cm^{-1}; Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) 361.

$C_{24}H_{36}O_3$ (372,53) Ber. C 77,37 H 9,74
Gef. C 77,5 H 9,78

Photolyse von 29d.

In Analogie zur Herstellung von Cyclohexyliden-cyclohexan aus 29c[1] werden 1,4 g 29d in 160 ml Methylenchlorid in einer Pyrex-Apparatur mit einer Philips HPK 125 Watt Quecksilber-Hochdrucklampe 12 Stdn. bestrahlt: aufgefangenes Gasvolumen 130 ml, ber. auf vollständige Decarbonylierung 270 ml. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl von sehr stechendem Geruch, das sich durch Destillation reinigen läßt (Kp_1: 130-140°). Das Destillat wird in 5 ml Äthanol gelöst und zu einer Lösung von 500 mg Semicarbazid·HCl und 500 mg Natriumacetat in 3 ml Wasser gegeben. Nach 1 Stde. bei 50° und Abkühlen erhält man 430 mg (27,5%) gelbliche Kristalle, die aus Petroläther bei 157° schmelzen (farblose glänzende Kristalle). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um 8-Oxo-dispiro-[6.1.6.0]-pentadecan-semicarbazon (33). IR (KBr): NH 3436 und 3195 cm^{-1} mit Schulter bei 3247 cm^{-1}; C=O 1695 und C=N 1582 cm^{-1}.

$C_{16}H_{27}N_3O$ (277,40) Ber. C 69,27 H 9,81 N 15,15
Gef. C 68,6 H 9,84 N 14,9

Versuche zur Spaltung von 29d

1 g 29d wird in 30 ml Mesitylen gelöst und 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Danach wird das Mesitylen i. Vak. abdestilliert: das Destillat ist weder gelb noch hat es den cha-

---

1) N.J. Turro, P.A. Leermakers u. G.F. Vesley, Org. Syntheses 47, 34 (1967).

rakteristischen Geruch des Monomeren 30d. Nach der Zugabe von einigen Tropfen Anilin und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt kein Anilid 31d zurück.

0,5 g 29d werden mit überschüssigem Anilin 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Anilin mit kalter verdünnter Salzsäure entfernt, wobei sich gelbliche Kristalle abscheiden, die sich durch Mischschmp. und IR-Vergleich als das Ausgangsprodukt 29d erweisen.

d.) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclononan (1e)
50 ml Mesitylen werden mit Stickstoff gesättigt und bei 160° mit 5,5 g 1e in 5 ml Mesitylen tropfenweise versetzt, wobei sehr heftige Stickstoffentwicklung eintritt. Nach beendeter Zugabe hält man noch 1 Stde. bei 160° und unterwirft die intensiv gelbe Lösung einer fraktionierten Destillation:
1. Fraktion: Kp_{12} 53-57°, 45 ml gelbliche Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch. Es handelt sich um eine verdünnte Lösung von Heptamethylenketen (30e) in Mesitylen. Zur Bestimmung des Gehaltes an Keten wird diese Lösung mit 5 g Anilin versetzt, wobei nach 2-3 Sek. unter Erwärmen plötzliche Entfärbung eintritt. Nach dem Abdestillieren des Mesitylens und überschüssigen Anilins erhält man 2,25 g (29,4% gelbliche Kristalle, die nach einmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol bei 134° schmelzen und sich durch Mischschmp. und IR-Vergleich mit einer authentischen Probe als Cyclooctan-carbonsäure-anilid(31e) erweisen.

2. Fraktion: Kp_{12} 57-62°, 5 ml intensiv gelbe Flüssigkeit, die im präparativen Gaschromatographen in die Komponenten zerlegt wird (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 140°).
Komponente I: Mesitylen
Komponente II: Heptamethylen-keten (30e), ein intensiv gel-

bes Öl von sehr stechendem Geruch; Ausbeute ca. 30% (bez. auf 1e).
IR (Film): Ketenbande 2105 cm^{-1}; C=O 1818, 1751, 1709 cm^{-1} (vergl. IR-Spektrum Nr. 4, S. 60).
Eine genaue Analyse von 30e ist wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften nicht möglich.
Die Gesamtausbeute an monomerem Keten 30e beträgt damit ca. 50-60%.

Der Destillationsrückstand (1,5 g) enthält noch beträchtliche Mengen an flüchtigen Produkten, neben unbekannten Verbindungen vor allen Dingen Cyclononen-(2)-on (34e) (ca. 15% bez. auf 1e, Gaschromatographie mit Vergleichsubstanz, Säule wie oben).

e) Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclodecan (1f), -undecan (1g) und -dodecan (1h)

7 g Diazoketon 1f-h werden in 10 ml Mesitylen gelöst und bei 160° in 50 ml mit Stickstoff gesättigtes Mesitylen getropft. Nach 1 Stde. bei 160° wird das Mesitylen i. Vak. abdestilliert: die Destillate sind gelb und von stechendem Geruch, verursacht durch mit übergegangenes monomeres Keten 30f-h. Nach der Zugabe von 0,5 ml Anilin und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die entsprechenden Anilide 31f-h, und zwar 31f in 9%, 31g in 6% und 31h in 2% Ausbeute (bez. auf das eingesetzte Diazoketon).

Die nach dem Abdestillieren des Mesitylens verbleibenden Öle werden i. Vak. destilliert (Kp. s. Tab. 5, S. 79) und im präparativen Gaschromatographen in die Komponenten zerlegt (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft.).
Tab. 5, S. 79 gibt die wichtigsten Daten für die Aufarbeitung an.

Tabelle 5

Octa- (30f), Nona- (30g), Decamethylen-keten (30h), cis-α-Dekalon (36), cis-Cyclodecen-(2)-on (34f), cis- (34g) und trans-Cycloundecen-(2)-on (38g), cis- (34h) und trans-Cyclododecen-(2)-on (38h):

Diazoketon	Kp. der Zersetzungsprodukte [°C/Torr]	Säulentemp. [°C]	Ausb. 30 [%] a) (R) d)	IR-Spektrum Ketenbande [cm^{-1}] e)	Ausb. 36 [%] b) (R) d)	Ausb. 34 [%] c) (R) d)	Ausb. 38 [%] c) (R) d)
1f	96-107/12	148	14 f) (15,1)	2105	15 (15,6)	35 (22,1)	--
1g	40-70/0,4	160	10 g) (16,8)	2101	? i)	28 j) (24,7)	15 j) (32,8)
1h	60-73/0,5	150	20 h) (25,1)	2104	--	25 j) (35,2)	15 j) (44,4)

a): Identifizierung der Ketene 30f-h: IR-Spektrum (Ketenbande) und Reaktion mit Anilin zu den Cycloalkan-carbonsäure-aniliden 31f-h (s. S. 82).

b): Identifizierung von 36: IR C=O 1695 cm^{-1}, keine C=C-Bande; NMR keine olefinischen Protonen; Oxydation zu cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (37) (s. S. 80).

c): Identifizierung von 34f-h und 38g,h: IR-Vergleich mit den durch Silberoxid-Zersetzung von 1f-h erhaltenen α,β-ungesättigten Ketonen (s. S. 86).

d): Die Zahlen R in den Klammern geben die jeweiligen Retentionszeiten in Min. an.

e): 30f in Lösung (Mesitylen), 30g als Film im Gemisch mit 34g und 38g, 30h als Film gemessen.

Forts. s. S. 80

Forts. der Fußnoten zu Tab. 5, S. 79:

f): Wegen der ungünstigen Retentionszeit ist das Keten gaschromatographisch nicht abtrennbar, die Ausbeute wird durch Überführung in Cyclononan-carbonsäure (35f) bestimmt (s. auch S. 83).

g): Ausbeute durch Überführung in Cyclodecan-carbonsäure-anilid (31g) bestimmt.

h): Ausbeute gaschromatographisch bestimmt.

i): Das Vorliegen von geringen Mengen bicyclischen Ketons ist nicht ausgeschlossen.

j): Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse nach der Gaschromatographie; wie das cis/trans-Verhältnis vor der Chromatographie ist, läßt sich nicht sagen, da, wie ein spezieller Versuch zeigt, im Gaschromatographen selbst eine Isomerisierung stattfindet (s. S. 89).

cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (37)[1]

100 mg 36 werden in 0,5 ml Eisessig gelöst und mit 500 mg rauchender Salpetersäure in 0,5 ml Eisessig versetzt. Nach 2 Tagen wird mit Wasser verdünnt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser eingedampft, dann aus Wasser umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 102-103°; Lit.[1] 103°.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200,23) Ber. C 59,98 H 8,05
Gef. C 59,7 H 8,00

---

1) W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 441, 30 (1924).

Thermolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1b-h in Anilin

In 10 ml frisch destilliertes, auf 150-160° erhitztes Anilin werden 0,5 g 2-Oxo-1-diazo-cycloalkan portionsweise eingetragen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung kühlt man ab und gießt in 6n HCl ein, wobei sich die Cycloalkan-carbonsäure-anilide 31 in bräunlichen Kristallen abscheiden. Aus Äthanol/Wasser erhält man in allen Fällen farblose Kristalle. Ausbeuten, Schmp. und Elementaranalysen s. Tab. 6, S.82.

Photolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1a-h und 14 in Tetrahydrofuran/Wasser/Natriumhydrogencarbonat.

Analog einer Vorschrift von L. Horner[1] werden 0,01 Mol Diazoketon in 140 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 4 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser versetzt. Diese Suspension wird mit Stickstoff gesättigt und bei 10° in einer Pyrex-Apparatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 Watt unter magnetischem Rühren photolysiert.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung versetzt man mit 100 ml Wasser und entfernt das Tetrahydrofuran bei 40°/12 Torr. Die wäßrige Lösung wird zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, mit 2n HCl angesäuert und dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man die Cycloalkan-carbonsäuren 35a-h und 49 als farblose Öle oder Kristalle. Die flüssigen Carbonsäuren 35a-e,g,h werden destilliert, die festen Säuren 35f und 49 aus Wasser umkristallisiert. Dauer der Photolyse, Ausbeuten und Siedepunkte (Kp) bzw. Schmp. s. Tab. 7, S. 83.
Die Identifizierung der Carbonsäuren erfolgt in fast allen Fällen durch IR-Vergleich mit authentischen Substanzen.

---

1) L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, Chem. Ber. 91, 430 (1958).

Tabelle 6

Cycloalkan-carbonsäure-anilide (31b-h)

Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	C	H	N	IR-Banden (KBr) [cm⁻¹] NH	CO
31b	85	160-1[a)]	$C_{12}H_{15}NO$ (189,25)	Ber.	76,15	7,99	7,40	3268,3236	1663
				Gef.	75,7	8,14	7,1	3195,3135	
31c	89	145[b)]	$C_{13}H_{17}NO$ (203,27)	Ber.	76,81	8,43	6,89	3289,3185	1664
				Gef.	76,6	8,53	7,0	3135	
31d	78	140-1	$C_{14}H_{19}NO$ (217,33)	Ber.	77,38	8,81	6,45	3257,3236	1663
				Gef.	77,3	8,91	6,4	3185,3135	
31e	84	134[c)]	$C_{15}H_{21}NO$ (231,33)	Ber.	77,88	9,15	6,05	3257,3226	1658
				Gef.	77,9	9,19	5,8	3175,3125	
31f	83	141[d)]	$C_{16}H_{23}NO$ (245,35)	Ber.	78,32	9,45	5,71	3257,3215	1658
				Gef.	78,8	9,55	5,5	3175,3115	
31g	90	151	$C_{17}H_{25}NO$ (259,38)	Ber.	78,71	9,72	5,40	3268,3247	1661
				Gef.	78,6	9,74	5,4	3195,3135	
31h	91	150[e)]	$C_{18}H_{27}NO$ (273,40)	Ber.	79,07	9,95	5,12	3257,3236	1661
				Gef.	79,0	9,56	4,9	3185,3135	

a): E. Haworth u. W.H. Perkin, J. chem. Soc. (London) 65, 100 (1894): 160°.

b): J.S. Lumsden, J. chem. Soc. (London) 87, 92 (1905): 139°.

c): K. Schenker u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 36, 896 (1953): 130°; d): Lit.[c)]: 140-1°.

e): Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Franz. Pat. Nr. 1264-032 vom 28.9.1961; C.A. 56, 14118[i] (1962): 149°.

Tabelle 7

Cycloalkan-carbonsäuren (35a-h,49)

Verbindung	Dauer der Photolyse [Stdn.]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] bzw. Schmp. [°C]
35a[a)]	4	68	192-196/760[c)]
35b	4	95	103-104/10[d)]
35c	2	91	119-120/12[e)]
35d	3	85	137-138/12[f)]
35e	2,5	81	145-149/12[g)]
35f	2	62,5	123/0,5[h)]
35g	3	35	52[i)]
35h	3	25[k)]	146-148/0,5[j)]
49[b)]	5	67	72

a): Analyse 35a: $C_5H_8O_2$ (100,11) Ber. C 59,98 H 8,05
Gef. C 59,3 H 8,16

b): Analyse 49: $C_{10}H_{14}O_2$ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,49
Gef. C 72,0 H 8,56

IR-Spektrum von 49:(KBr) starke Absorptionsaufweitung im CH-OH-Bereich; CO 1724 cm^{-1}.

c): J.W. Brühl, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1225 (1899): Kp_{760} 195°.

d): N. Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2627 (1908): Kp_{11} 104°.

e): J.S. Lumsden, J. chem. Soc. 87, 88 (1905): Kp_{13} 115-117°.

f): L. Ruzicka, P. Barmann u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 34, 401 (1951): Kp_{11} 130-132°.

g): L. Ruzicka u. W. Brugger, Helv. chim.Acta 9, 408 (1926): Kp_{12} 140-160°.

h): K. Schenker u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 36, 896 (1953): $Kp_{0,1}$ 114-115°.

i): s. Lit.f): 53°.

j): W. Ziegenbein, Chem. Ber. 94, 2989 (1961): Kp_1 154-156°.

k): Die bei der Aufarbeitung der Photolyse von 1h anfallende Methylenchlorid-Phase (s. S. 81) wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels ver-

bleibt ein gelbes Öl, das destilliert wird: $Kp_{0,5}$ 70-95°, 0,9 g (50%) schwachgelbes Öl, das aus 3 Komponenten besteht (Gaschromatographie, Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 160°).

Komponente A (22%): Retentionszeit 33 Min. IR (Film): trans-CH=CH 3030 und 978 cm^{-1} [1], CO 1715 cm^{-1}.

$C_{12}H_{20}O$ (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18
Gef. C 78,6 H 11,06

Komponente B (14%): Retentionszeit ca. 35 Min., Schmp. 43-45°, IR (KBr): cis-CH=CH 3030,714 und 695 cm^{-1} [1], CO 1712 cm^{-1}.

$C_{12}H_{20}O$ (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18
Gef. C 79,6 H 11,54 (doppelte H-Fehlergrenze)

Komponente C (14%): Retentionszeit ca. 41 Min., völlig IR- und NMR-identisch mit trans-Cyclododecen-(2)-on (38h), hergestellt durch Silberoxid-Zersetzung von 1h (s. S. 86).

$C_{12}H_{20}O$ (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18
Gef. C 78,9 H 11,21

A und B sind mit großer Wahrscheinlichkeit Isomere von C mit der Doppelbindung in entfernterer Stellung zur Carbonylgruppe als in 2-Stellung (vergl. CO-Frequenz)

Zersetzung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1a-h in Tetrahydrofuran/Wasser mit Silberoxid.

In Anlehnung an eine Vorschrift von V. Franzen[2] werden 5 g Diazoketon 1a-h in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 0° mit einer Suspension von 300 mg Silberoxid in 5 ml Wasser versetzt. Nach dem Abklingen der lebhaften Stickstoffentwicklung läßt man noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, filtriert vom Silberoxid ab und entfernt das Lösungsmittel

---

1) N.J. Leonard u. F.H. Owens, J. Amer. chem. Soc. 80, 6039 (1958): trans-CH=CH 975-985 cm^{-1}, cis-CH=CH 695-725 cm^{-1}.

2) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199 (1957).

bei 40°/12 Torr. Der meist gelbliche Rückstand wird mit Äther aufgenommen und zweimal mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Cycloalken-(2)-one 34c-h/38g,h als gelbliche Öle, die i. Vak. destilliert werden (Kp s. Tab. 8, S. 86).
Die cis/trans-Isomeren 34g/38g werden anschließend im präparativen Gaschromatographen voneinander getrennt (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 160°), ebenso 34h/38h (Säule: 20% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 160°). Ausbeuten, Siedepunkte (Kp) und Elementaranalysen s. Tab. 8, S.86.
Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der Cycloalken-(2)-one wurde bereits in Tab. 1, S. 40 gegeben.

Die beim Aufarbeiten der Cycloalken-(2)one erhaltenen Natriumhydrogencarbonat-Phasen (s. o.) werden mit 6n HCl angesäuert und dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man die Cycloalkancarbonsäuren 35c-h, deren Ausbeuten ebenfalls in Tab. 8, S. 86 angegeben sind.

Versuche zur Darstellung von Cyclohexen-(2)-on (34b)
(a) mit molaren Mengen Silberoxid:

3,3 g 1b werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit 3 g Silberoxid in 10 ml Wasser versetzt. Es setzt eine langsame Stickstoffentwicklung ein, die nach ca. 30 Stdn. beendet ist. Es wird vom Silberoxid abfiltriert, das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr entfernt, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt.
Die Ätherphase liefert nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels 600 mg gelbliches Öl, das kein Cyclohexen-(2)-on enthält (Dünnschichtchromatographie in Chloroform mit Vergleichsubstanz).
Die Kaliumcarbonat-Lösung wird mit 6n HCl angesäuert und fünfmal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Magne-

Tabelle 8

Cycloalken-(2)-one (34c-h und 38g,h)

Verbindung	Ausb. [%][a]	Kp [°C/Torr]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Ausb. an Cycloalkancarbonsäure 35c-h [%]
34a	---------- keine Reaktion[b] ----------				
34b	---------- keine Reaktion[b] ----------				
34c	54	46-48/1[c]	$C_7H_{10}O$ (110,15)	Ber. d) Gef.	15
34d	70	84-86/12[e,f]	$C_8H_{12}O$ (124,18)	Ber. 77,36 9,76 Gef. 76,7 9,74	2
34e[g]	54	91-96/12	$C_9H_{14}O$ (138,20)	Ber. 78,21 10,21 Gef. 77,2 10,44	8
34f	57	108-9/12[h]	$C_{10}H_{16}O$ (152,23)	Ber. 78,89 10,59 Gef. 78,9 10,74	5
34g (cis)	30[i]	52-57/0,4	$C_{11}H_{18}O$ (166,25)	Ber. 79,45 10,91 Gef. 78,4 10,91	1,5
38g (trans)	30[i]		$C_{11}H_{18}O$ (166,25)	Ber. 79,45 10,91 Gef. 78,4 10,91	
34h (cis)	20[i]	59-61/0,5[j]	$C_{12}H_{20}O$ (180,28)	Ber. 79,94 11,18 Gef. 79,8 11,30	3
38h (trans)	45[i]		$C_{12}H_{20}O$ (180,28)	Ber. 79,94 11,18 Gef. 79,3 11,35	

Fußnoten zu Tab. 8, S. 86:

a): bez. auf die destillierten Produkte .

b): 1a und 1b reagieren auch bei sehr langer Reaktionszeit nicht unter den genannten Bedingungen (s. auch S. 85).

c): E.W. Garbisch, J. org. Chem. 30, 2109 (1965): $Kp_{2,4}$ 52-52,5°.

d): 34c kann nicht analysenrein erhalten werden, enthält aber nur 8% Verunreinigungen (Gaschromatographie auf 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 130°).

e): A.C. Cope, M.R. Kinter u. R.T. Keller, J. Amer. chem. Soc. 76, 2759 (1954): Kp_{14} 89°.

f): n_D^{25} 1,4953, Lit.[e] 1,4953; 34d enthält ca. 3% cis-Bicyclo-[3.3.0]-octan-2-on (58) (s. S. 93).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von 34d: gelbe Blättchen aus Äthanol/Wasser vom Schmp. 140-142°.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$ (304,30) Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41
Gef. C 54,6 H 5,19 N 18,7

g): N. Heap u. G.H. Whitham, J. chem. Soc. (B) 1966 (Phys. Org.), 164 .

h): N.J. Leonard u. F.H. Owens, J. Amer. chem. Soc. 80, 6039 (1958): $Kp_{1,5}$ 70-73°.

I): vergl. Tab. 5, S. 79, Fußnote j).

j): Lit.[h] $Kp_{0,04}$ 45-49°, n_D^{20} 1,4790; gef. 1,4970.

Forts. von S. 85:

siumsulfat wird der Äther entfernt, die zurückbleibenden schmierigen Kristalle in wenig warmem Äther aufgenommen und mit Petroläther ausgefällt: 1,1 g (28,4%) gelbliche Kristalle, die aus Benzol/wenig Äthanol bei 152° schmelzen und durch Mischschmp. und IR-Vergleich mit Adipinsäure identisch sind.

Hydrolyse von Cyclohexandion-(1.2):

0,9 g Cyclohexandion-(1.2) werden in 20 ml Äther gelöst und 10 Min. mit wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung kräftig geschüttelt. Die Ätherphase wird abgetrennt - sie enthält 300 mg (33%) unverändertes Cyclohexandion-(1.2). Die wäßrige Phase

wird mit 6n HCl angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und fünfmal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man 400 mg (34%) bald kristallisierendes Öl, das sich durch Mischschmp. und IR-Vergleich mit einer authentischen Probe als Adipinsäure erweist.

(b) durch Photolyse von 1b in feuchtem Äther:

2 g 1b werden in feuchtem Äther gelöst und unter Rühren mit einer 300 Watt Osramlampe 5 Stdn. bestrahlt, wobei das Reaktionsgefäß gekühlt wird. Nach dem Entfernen des Äthers erhält man das Diazoketon unverändert zurück (Dünnschichtchromatographie mit Vergleichsubstanz).
2 g 1b werden in 170 ml Äther gelöst und in einer Pyrex-Apparatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 Watt photolysiert. Nach 3 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet; die ätherische Lösung wird mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Man erhält 1,25 g gelbliches Öl, das keine nachweisbaren Mengen an 34b enthält (Gaschromatographie mit Vergleichsubstanz).

(c) durch Silberoxid-Zersetzung bei höherer Temperatur:

2 g 1b werden in 20 ml Dioxan gelöst und mit einer Suspension von 200 mg frisch gefälltem Silberoxid in 10 ml Wasser versetzt. Dieses Gemisch wird im Ölbad schnell auf 90° erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung eintritt. Nach 2 Stdn. bei 87° wird das Dioxan bei 40°/12 Torr entfernt, der Rückstand in Äther gelöst und mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man 500 mg gelbliches Öl, das wiederum kein 34b enthält (Dünnschichtchromatographie in Chloroform mit Vergleichsubstanz).

Isomerisierung von 34g und 38g im Gaschromatographen:
(Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 165°)
0,009 ml spektroskopisch reines (s. NMR) cis-Cycloundecen-(2)-on (34g) werden in den Gaschromatographen eingespritzt: den Detektor erreicht ein Isomerengemisch cis/trans 3:2. 0,009 ml spektroskopisch reines trans-Cycloundecen-(2)-on (38g) werden unter den gleichen Bedingungen in den Gaschromatographen gegeben: man erhält ein Isomerengemisch cis/trans 1:2.

Michael-Addition von Malonsäurediäthylester an die Cycloalken-(2)-one 34c-h.
In Anlehnung an eine Vorschrift von Bartlett und Woods[1] werden 0,1 g Natrium in 6 ml Äthanol gelöst und mit 2 g Malonsäure-diäthylester versetzt. Zu dieser Lösung tropft man bei -5° 0,008 Mol Cycloalken-(2)-on 34c-h[2], vermischt mit 3 ml Äthanol, wobei leichte Gelbfärbung und Trübung eintritt. Nach 18 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß wird mit einigen Tropfen Eisessig neutralisiert, das Lösungsmittel bei 50°/12 Torr entfernt und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wird die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther bei 30°/12 Torr entfernt. Man erhält die rohen Cycloalkanon-3-malonsäure-diäthylester 63c-g als gelbliche Öle, 63h als kristallines Produkt, das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird (nähere Angaben s. Tab. 9, S. 90).

Die rohen Ester 63c-g werden mit überschüssiger methanolischer Kalilauge 4 Stdn. am Rückfluß gekocht; das ausfallende Kaliumsalz wird abgesaugt, zweimal mit abs. Äther gewaschen und in 30 ml Wasser gelöst. Nach dem Ansäuern mit 2n Schwefelsäure (im Eisbad!) wird mehrmals mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und entfernt. Man erhält

---

1) P.D. Bartlett u. G.F. Woods, J. Amer. chem. Soc. 62, 2933 (1940).

2) für 34g und 34h werden cis/trans-Gemische verwendet.

Tabelle 9

Cyclododecanon-3-malonsäure-diäthylester (63h); Cycloheptanon- (64c), -octanon- (64d), -nonanon- (64e), -decanon- (64f) und -undecanon-3-malonsäure (64g); Cycloheptanon- (65c), -octanon- (65d) und -undecanon-3-essigsäure (65g):

Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	Analyse H	IR-Spektrum (KBr) C=O [cm^{-1}]
63h	95[a]	66-67	$C_{19}H_{32}O_5$ (340,45)	Ber. 67,03 Gef. 66,4	9,47 9,58	1730, 1706 [c]
64c	55[a]	139-140 (Zers.)	$C_{10}H_{14}O_5$ (214,21)	Ber. 56,07 Gef. 55,8	6,59 6,62	1748, 1715, 1681
64d	55[a]	153-154 (Zers.)	$C_{11}H_{16}O_5$ (228,24)	Ber. 57,88 Gef. 57,6	7,07 7,28	1739, 1715, 1681
64e	57[a]	80-82 (Zers.)	$C_{12}H_{18}O_5$ (242,26)	Ber. 59,49 Gef. 59,2	7,49 7,61	1736, 1709, 1678
64f	45[a]	157 (Zers.)	$C_{13}H_{20}O_5$ (256,29)	Ber. 60,92 Gef. 60,8	7,87 8,02	1761, 1721, 1672
64g	74[a]	158 (Zers.)	$C_{14}H_{22}O_5$ (270,32)	Ber. 62,20 Gef. 62,2	8,20 8,42	1754, 1709, 1667[d]
65c	90[b]	78	$C_9H_{14}O_3$ (170,20)	Ber. 63,51 Gef. 63,3	8,29 8,35	1733, 1672
65d	85[b]	76	$C_{10}H_{16}O_3$ (184,23)	Ber. 65,19 Gef. 64,9	8,75 8,84	1727, 1667 [e]
65g	85[b]	102-103	$C_{13}H_{22}O_3$ (226,31)	Ber. 68,99 Gef. 68,8	9,80 9,89	1698

Fußnoten zu Tab. 9, S. 90:
a):Ausb. bez. auf eingesetztes Cycloalken-(2)-on .
b): " " " eingesetzte Cycloalkanon-3-malonsäure.
c):vergl. IR-Spektrum Nr. 6, S. 60.
d): " " Nr. 9, S. 61.
e): " " Nr. 10, S. 62.

---

die Cycloalkanon-3-malonsäuren 64c-g als hellgelbe Öle, die beim Anreiben kristallisieren. Durch Umkristallisieren aus Wasser/wenig Äthanol erhält man farblose grobe Kristalle. Ausb.,Schmp., Analysen und IR-Daten s. Tab. 9, S. 90.

Cycloheptanon- (65c), -octanon- (65d) und -undecanon-3-essigsäure (65g):
0,5 g Cycloalkanon-3-malonsäure 64c,d,g werden im Ölbad 1 Stde. auf 150-160° erhitzt, wobei heftige Decarboxylierung eintritt. Die zuerst öligen Cycloalkanon-3-essigsäuren 65c,d,g kristallisieren beim Abkühlen und Anreiben; sie werden aus Wasser umkristallisiert. Ausb., Schmp., Analysen und IR-Daten s. Tab. 9, S. 90.

Zersetzung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 1a-h und 14 mit Kupfer(II)-oxid als Katalysator.

Alle Kupfer(II)-oxid-Zersetzungen wurden unter magnetischem Rühren in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgeführt. Zur Beobachtung des Reaktionsablaufes wurde der entstehende Stickstoff in einer graduierten Gasbürette aufgefangen.

a.) Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (1a) und -hexa (1b):
5 g Diazoketon werden in 50 ml Petroläther gelöst und mit 5 g Kupfer(II)-oxid 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Been-

digung der Stickstoffentwicklung wird noch heiß vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr entfernt. Zurück bleiben schwarzbraune harzige Produkte, aus denen sich keine einheitlichen Verbindungen isolieren lassen.

b.) Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cycloheptan (1c).
10 g 1c werden in 100 ml Petroläther gelöst und mit 10g Kupfer(II)-oxid 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die heiß filtrierte tiefbraune Lösung wird auf die Hälfte eingeengt und im Kühlschrank erkalten lassen. Es setzt sich ein braunes Öl ab, das in abs. Äther gelöst und bei -20° zum Kristallisieren gebracht wird. Man erhält 1,5 g (16,7%) schmutzig-gelbe Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 72-74° schmelzen (gelblich-weiße Kristalle), und sich als Cycloheptandion-(1.2)-monoazin (71) erweisen.
IR (KBr): C=O 1706 cm^{-1}, C=N 1600 cm^{-1}
UV (Methanol): λ_{max} 236 mμ (ε = 8120)
$C_{14}H_{20}N_2O_2$ (248,32) Ber. C 67,71 H 8,12 N 11,28
Gef. C 67,9 H 8,27 N 11,1

c.) Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cyclooctan (1d), -nonan (1e), -decan (1f), -undecan (1g), -dodecan (1h).
5 g Kupfer(II)-oxid werden unter Stickstoff in 50 ml Petroläther auf 80-90° erhitzt und unter heftigem Rühren mit 5 g Diazoketon in 10 ml Petroläther versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung (4-8Stdn.) wird noch heiß vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert und wie folgt weiter aufgearbeitet:

Zersetzungsprodukte von 1d:
Die Destillation liefert 1,8 g (44,1%) farbloses, angenehm riechendes Öl vom Kp_{12} 76-79°.
$C_8H_{12}O$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74
Gef. C 76,2 H 9,64

Das Destillat erweist sich als Gemisch und wird im präparativen Gaschromatographen in die Komponenten zerlegt (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 140°).

Komponente I : unbekanntes Keton in einer Ausbeute von 4,4%; Retentionszeit 16,3 Min.

IR (Film): C=O 1701 cm^{-1};

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: gelbe Blättchen aus abs. Methanol vom Schmp. 145°.

Komponente II : cis-Bicyclo-[3.3.0]-octan-2-on (58)[1,2,3] in einer Ausbeute von 30,8%; Retentionszeit 23,2 Min.

IR (Film): C=O 1733 cm^{-1};

NMR ($CDCl_3$): keine olefinischen Protonen;

n_D^{20} 1,4790 ; Lit.[1] 1,4790;

Semicarbazon: weiße Blättchen aus Methanol vom Schmp. 176° (Zers.); Lit.[1] 180° (Zers.); Lit.[2] 178,8-180,2° (Zers.);

$C_9H_{15}N_3O$ (181,21) Ber. C 59,63 H 8,34 N 23,17
Gef. C 59,7 H 8,52 N 23,3

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: gelbe Täfelchen aus abs. Methanol vom Schmp. 124°; Lit.[1] 115-116°; Lit.[2] 110-140° (abhängig vom Umkristallisieren); Lit.[3] 112°;

$C_{14}H_{16}N_4O_4$ (304,30) Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41
Gef. C 55,3 H 5,43 N 17,7

Komponente III : Cycloocten-(2)-on (34d) in einer Ausbeute von 8,9%; Retentionszeit 30 Min.

Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit einer authentischen Probe[4] (Gaschromatographie und IR-Spektrum).

---

1) A.H. Cook u. R.P. Linstead, J. chem. Soc. 1934, 946.

2) A.C. Cope u. W.R. Schmitz, J. Amer. chem. Soc. 72, 3060 (1950).

3) N. Jones u. H.T. Taylor, J. chem. Soc. 1959, 4017.

4) A.C. Cope, M.R. Kinter u. R.T. Keller, J. Amer. chem. Soc. 76, 2759 (1954).

Zersetzungsprodukte von 1e:

Die Destillation liefert 2,4 g (57,7%) schwachgelbes Öl vom Kp_{12} 94-100°, das sich gaschromatographisch bis auf zwei geringe Verunreinigungen von insgesamt ca. 10% als eine einheitliche Substanz erweist (GC: Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 130°).

Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um cis-Bicyclo-[4.3.0]-nonan-2-on (72)[1,2,3,4].

$C_9H_{14}O$ (138,20) Ber. C 78,21 H 10,21
Gef. C 77,4 H 10,51

IR (Film): C=O 1712 cm^{-1}

NMR (CCl_4): unstrukturiertes breites Signal für alle CH_2- und CH-Protonen, kein Signal im olefinischen Bereich; das Spektrum entspricht völlig dem NMR-Spektrum von 58.

n_D^{20} (über GC gereinigtes 72) 1,4862;
n_D^{25} (" " " ") 1,4842; Lit.[1] $n_{He}^{24,9}$ 1,48406;

Semicarbazon: farblose Kristalle aus wäßrigem Eisessig vom Schmp. 187-189°; Lit.[1,2,4] 193°;

$C_{10}H_{17}N_3O$ (195,26) Ber. C 61,51 H 8,78 N 21,52
Gef. C 61,7 H 8,87 N 21,3

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: rote Nädelchen aus Äthanol vom Schmp. 146-148°; Lit.[3] 155°;

$C_{15}H_{18}N_4O_4$ (318,33) Ber. C 56,59 H 5,70 N 17,60
Gef. C 56,3 H 5,63 N 17,5

Eine Verunreinigung von 72 kann in sehr geringen Mengen durch präparative Gaschromatographie (Säule wie oben) rein erhalten werden: es handelt sich um cis-Cyclononen-(2)-on (34e) (IR-Vergleich mit einer authentischen Probe).

---

1) W. Hückel u. E. Goth, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2104 (1934).

2) W.E. Bachmann u. W.S. Struve, J. Amer. chem. Soc. 63, 2589 (1941).

3) A. Alberola, M. Lora-Tamayo, J.L. Soto u. M. Soto, J. chem. Soc. 1962, 3941.

4) M. Julia u. F. le Goffic, Bull. Soc. Chim. France 1965, 1555.

Zersetzungsprodukte von 1f:
Die Destillation liefert 2,2 g (52%) farbloses Öl vom Kp_{11} 105-106°. Durch präparative Gaschromatographie läßt sich dieses Öl in zwei Komponenten zerlegen (Säule: 20% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 165°):

Komponente I : cis-Dekalon-(1) (36) in einer Ausbeute von 13%; Retentionszeit 14,4 Min.
Die Identifizierung erfolgt durch IR-Vergleich mit dem durch Thermolyse von 1f erhaltenen Produkt (s. S. 79).

Komponente II : cis-Cyclodecen-(2)-on (34f) in einer Ausbeute von 39%; Retentionszeit 19,2 Min.
Die Identifizierung von 34f erfolgt durch IR- und NMR-Vergleich mit dem durch Silberoxid-Zersetzung von 1f erhaltenen Produkt (s. S. 84ff.).

Zersetzungsprodukte von 1g:
Die Destillation liefert 2,4 g (56%) gelbliches Öl vom $Kp_{0,5}$ 57-63°, das im präparativen Gaschromatographen in die einzelnen Komponenten zerlegt wird (Säule: 30% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 145°).

Komponente I : cis-Cycloundecen-(2)-on (34g) in einer Ausbeute von ca. 20%[1]; Retentionszeit 36 Min.
Die Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-Vergleich mit dem durch Silberoxid-Zersetzung von 1g erhaltenen Produkt (s. S. 84ff.).

Komponente II : unbekanntes Keton in ca. 20% Ausbeute; Retentionszeit ca. 40 Min.
Wegen dieser ungünstigen Retentionszeit (vergl. mit Komponente I) läßt sich dieses Keton auch bei geringerer Beladung der Säule und bei tieferer Temperatur nicht rein gewinnen; eine andere Säule (Carbowax 20 M) führt auch nicht

---

1) vergl. Tab. 5, S. 79, Fußnote j).

zur gewünschten Trennung.
Man erhält auf diese Weise lediglich eine 70-80%ige Anreicherung dieses unbekannten Ketons. Folgende spektroskopischen Angaben lassen sich machen:
IR (Film): C=O 1745 cm^{-1} (schwach), 1715 cm^{-1} (stark) und 1634 cm^{-1} (schwach, Verunreinigung mit 34g).
NMR (CCl_4): Bis auf die schwachen Signale der Verunreinigung 34g keine Signale im olefinischen Bereich.
Wahrscheinlich handelt es sich um ein bicyclisches Keton der Undecan-Reihe mit der Carbonylgruppe in α-Stellung zur Brücke.

Komponente III : trans-Cycloundecen-(2)-on (38g) in einer Ausbeute von ca. 15%[1]; Retentionszeit 50 Min.
Die Identifizierung gelingt durch IR- und NMR-Vergleich mit dem durch Silberoxid-Zersetzung von 1g erhaltenen Produkt (s. S. 84ff.).

Zersetzungsprodukte von 1h:
Die Destillation liefert 1,75 g (40,5%) gelbliches Öl vom $Kp_{0,1}$ 51-54°, das durch präparative Gaschromatographie in die Komponenten zerlegt wird (Säule:20% SE-30 auf Chromosorb W, 20 ft., 185°):

Komponente I : cis-Cyclododecen-(2)-on (34h) in ca. 10% Ausbeute[1]; Retentionszeit 26 Min.

Komponente II : trans-Cyclododecen-(2)-on (38h) in ca. 30% Ausbeute[1]; Retentionszeit 32 Min.
Die Identifizierung der beiden Komponenten erfolgt durch IR- und NMR-Vergleich mit den durch Silberoxid-Zersetzung von 1h erhaltenen Produkten (s. S. 84ff.).

d.) Kupfer-katalysierte Zersetzung von 14.
1 g 14 wird in 20 ml Mesitylen gelöst und bei 114° in eine

---

1) vergl. Tab. 5, S. 79, Fußnote j).

mit Stickstoff gesättigte, gerührte Suspension von 1 g Kupfer-Bronze in 30 ml Mesitylen getropft. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (ca. 2 Stdn. bei 114°) wird das Lösungsmittel bei 80°/12 Torr entfernt, der schwarzbraune schmierige Rückstand in wenig heißem Benzol gelöst und mit der dreifachen Menge Petroläther ausgefällt. Man erhält 0,45g (53,5%) 39 in rotbraunen Kristallen vom Schmp. 181°, durch Mischschmp. und IR-Vergleich mit dem durch Thermolyse von 14 erhaltenen Produkt identisch (s. S. 73).

Nebenversuche

N-Cycloundecoyl-N-Phenyl-N'-phenyl-äthylendiamin (44): 2,08 g (0,01 Mol) 1h werden mit 2,2 g (0,01 Mol) Dianilinoäthan (43) in 50 ml abs. Toluol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit wenig Methanol angerieben. Man erhält 1,5 g (38,3%) gelbbraune Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther/Aktivkohle bei 106°schmelzen (weiße Nadeln).
IR (KBr): NH 3390 cm^{-1}; CO (Carbonamid) 1661 cm^{-1};
NMR ($CDCl_3$): 10 Phenylprotonen bei δ = 6,5-7,6 ppm; 4 CH_2-N-Protonen (2 Tripletts) bei δ = 3,3 und 4,02 ppm; 1 NH-Proton (breites Signal) bei δ = 2,3-2,7 ppm.

$C_{26}H_{36}N_2O$ (392,56)	Ber.	C 79,54	H 9,24	N 7,14
	Gef.	C 79,8	H 9,50	N 7,0

2-Acetoxy-cyclooctanon-(1) (73).
6,5 g 1d werden im 20°-Bad in eine Suspension von 0,5 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 30 ml Eisessig getropft. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 Stde. bei Raumtemperatur, zersetzt mit Eiswasser, neutralisiert die Essigsäure mit Natriumhydrogencarbonat und äthert aus. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers erhält man 4,9 g

braungelbes Öl, das fraktioniert destilliert wird:
Nach einem Vorlauf von 1,5 g ($Kp_{0,5}$ 31-33°), der aus Cycloocten-(2)-on (34d) und Bicyclo-[3.3.0]-octan-2-on (58) besteht (Gaschromatographie mit Vergleichsubstanzen , Säule: Carbowax 20 M, 20 ft., 140°), erhält man den Ketolester 73 als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1,5 g (19,1%).
$Kp_{0,5}$ 68-70°; Lit.[1] $Kp_{1,2}$ 85°;
IR (Film): CO (Ester) 1739 cm^{-1} und CO (Ring) 1706 cm^{-1};
$C_{10}H_{16}O_3$ (184,23) Ber. C 65,19 H 8,75
Gef. C 64,5 H 8,81

---

1) A.C. Cope u. P.E. Burton, J. Amer. chem. Soc. 82, 5439 (1960).

Folgende Verbindungen wurden im Laufe meiner Arbeit neu hergestellt:

Verbindung	Nr.	Summenformel	Seite
2-Oxo-1-diazo-cyclopentan	1a	$C_5H_6N_2O$	65
2-Oxo-1-diazo-cycloheptan	1e	$C_7H_{10}N_2O$	65
2-Oxo-1-diazo-cyclooctan	1d	$C_8H_{12}N_2O$	65
2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentyliden-cyclopentan	14	$C_{10}H_{12}N_2O$	65
2-Oxo-1-diazo-cyclododecan	1h	$C_{12}H_{20}N_2O$	66
2-Oxo-cycloheptan-carbonsäure-tosylamid	16c	$C_{15}H_{19}NO_4S$	66
2-Oxo-cyclononan-carbonsäure-tosylamid	16e	$C_{17}H_{23}NO_4S$	66
2-Oxo-cyclodecan-carbonsäure-tosylamid	16f	$C_{18}H_{25}NO_4S$	66
2-Oxo-cycloundecan-carbonsäure-tosylamid	16g	$C_{19}H_{27}NO_4S$	66
2-Oxo-cyclododecan-carbonsäure-tosylamid	16h	$C_{20}H_{29}NO_4S$	69
2-(2-Oxo-cyclopentyliden)-cyclopentanon-(1)	27	$C_{10}H_{12}O_2$	72
2-(2-Oxo-3-cyclopentyliden-cyclopentyliden)-5-cyclopentyliden-cyclopentanon-(1)	39	$C_{20}H_{24}O_2$	73
7.14-Dioxo-dispiro-[5.1.5.1]-tetradecan-monotosylhydrazon		$C_{21}H_{28}N_2O_3S$	75
8.16.24-Trioxo-trispiro-[6.1.6.1.6.1]-tetraeicosan	32	$C_{24}H_{36}O_3$	75
8-Oxo-dispiro-[6.1.6.0]-pentadecan-semicarbazon	33	$C_{16}H_{27}N_3O$	76

Verbindung	Nr.	Summenformel	Seite
Heptamethylen-keten	30e	$C_9H_{14}O$	77
Octamethylen-keten	30f	$C_{10}H_{16}O$	79
Nonamethylen-keten	30g	$C_{11}H_{18}O$	79
Decamethylen-keten	30h	$C_{12}H_{20}O$	79
cis-Cycloundecen-(2)-on	34g	$C_{11}H_{18}O$	84
trans-Cycloundecen-(2)-on	38g	$C_{11}H_{18}O$	
Cycloheptan-carbonsäure-anilid	31c	$C_{14}H_{19}NO$	81
Cyclodecan-carbonsäure-anilid	31g	$C_{17}H_{25}NO$	81
2-Cyclopentyliden-cyclobutan-carbonsäure	49	$C_{10}H_{14}O_2$	81
Cyclododecanon-3-malonsäure-diäthylester	63h	$C_{19}H_{32}O_5$	89
Cycloheptanon-3-malonsäure	64c	$C_{10}H_{14}O_5$	91
Cyclooctanon-3-malonsäure	64d	$C_{11}H_{16}O_5$	91
Cyclononanon-3-malonsäure	64e	$C_{12}H_{18}O_5$	91
Cyclodecanon-3-malonsäure	64f	$C_{13}H_{20}O_5$	91
Cycloundecanon-3-malonsäure	64g	$C_{14}H_{22}O_5$	91
Cycloheptanon-3-essigsäure	65c	$C_9H_{14}O_3$	91
Cyclooctanon-3-essigsäure	65d	$C_{10}H_{16}O_3$	91
Cycloundecanon-3-essigsäure	65g	$C_{13}H_{22}O_3$	91
Cycloheptandion-(1.2)-monoazin	71	$C_{14}H_{20}N_2O_2$	92
N-Cycloundecoyl-N-phenyl-N'-phenyl-äthylendiamin	44	$C_{26}H_{36}N_2O$	97

Lebenslauf

Am 15. März 1942 wurde ich als zweiter Sohn des Regierungsrates Dr. Max Rüter und seiner Ehefrau Ursula, geb. Schmäler in Berlin-Lankwitz geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Abentheuer bei Birkenfeld/Nahe von Herbst 1948 bis Ostern 1952 trat ich in das Staatliche Neusprachliche Gymnasium in Birkenfeld/Nahe ein und legte dort im Frühjahr 1961 die Reifeprüfung ab.

Mein Chemie-Studium begann ich im Sommersemester 1961 an der Universität des Saarlandes, wo ich im Dezember 1963 das Diplom-Vorexamen bestand.
Im Juni 1966 legte ich an derselben Universität den mündlichen Teil des Diplom-Hauptexamens ab und fertigte danach im Institut für Organische Chemie unter der Leitung von Privatdozent Dr. M. Regitz meine Diplomarbeit mit dem Thema "Synthese von 2-Diazo-cyclanonen durch entformylierende Diazogruppenübertragung" an.

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von April 1967 bis Januar 1969 im Institut für Organische Chemie unter der Leitung von Privatdozent Dr. M. Regitz.

FOTODRUCK+KOPIE
TELEFON 25289
Saarbrücken - Kaiserstr. 15